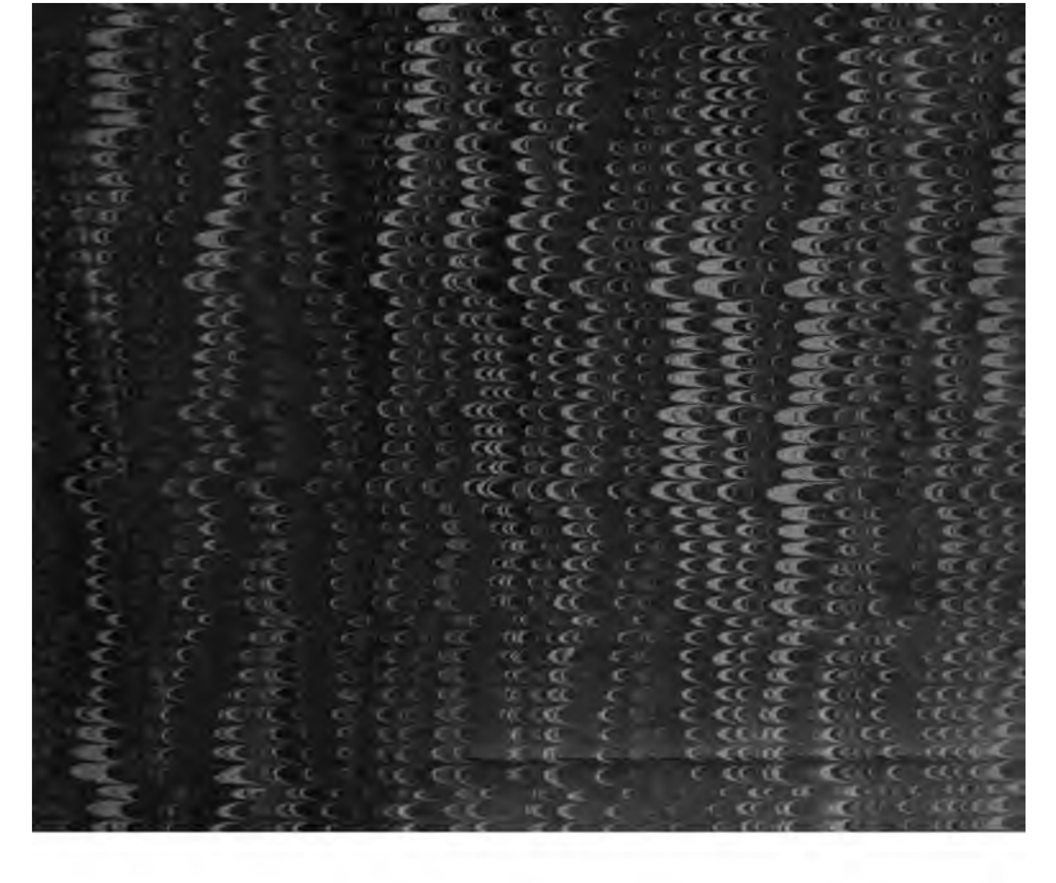



SIGILLVM · VNIVERSITATIS · CALIFORNIENSIS
FIAT LVX
MDCCCLXVIII
EX LIBRIS







ZEITSCHRIFT

FÜR

NALYTISCHE CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

DR. C. REMIGIUS FRESENIUS,
GEH. HOFRATHE UND PROFESSOR, DIRECTOR DES CHEMISCHEN LABORATORIUMS
ZU WIESBADEN.

SIEBENZEHNTER JAHRGANG.

MIT IN DEN TEXT GEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN UND SECHS LITHOGR. TAFELN.

WIESBADEN.
C. W. KREIDEL'S VERLAG.
1878.

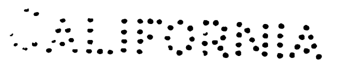
Inhalts-Verzeichniss.

I. Original-Abhandlungen.

Seite.

II. Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien. Von **H. Fresenius.**



Das Platin als Sauerstoffüberträger bei der Elementaranalyse der Kohlenstoffverbindungen.

Von

Ferdinand Kopfer
aus Mannheim.

Einleitung.

Die organische Elementaranalyse wurde begründet durch Lavoisier, den unsterblichen Reformator unserer Wissenschaft*). Er war der erste, der den Kohlenstoff und Wasserstoff als chemische Elemente und als charakteristische Bestandtheile der organischen Substanzen erkannt und mehrere der letzteren auf eudiometrischem Wege analysirt hat, er hat schon an die Anwendung der leicht zersetzbaren Metalloxyde als Oxydationsmittel und an eine directe gravimetrische Bestimmung der bei der Verbrennung der Kohlenstoffverbindungen entstehenden Wasser- und Kohlensäuremengen gedacht, er endlich war der erste, der den Fundamentalsatz der Elementaranalyse mit Bestimmtheit ausgesprochen hat:

Bei der vollständigen Oxydation der organischen Stoffe wird der darin enthaltene Kohlenstoff seiner ganzen Menge nach in Kohlensäure, der Wasserstoff in Wasser verwandelt.

Das Ziel der organischen Elementaranalyse ist heute noch das schon von Lavoisier angestrebte, nämlich die qualitative Ermittelung und die quantitative Bestimmung der in den Kohlenstoffverbindungen enthaltenen Elemente, insbesondere die quantitative Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts der organischen Substanzen.

Das Princip war richtig, die Methoden aber liessen in der Ausführung zu wünschen übrig. Es blieb daher Arbeit genug für künftige Forscher, welche, fortbauend auf den von Lavoisier gelegten Fundamenten, sich um die weitere Vervollkommnung der elementaranalytischen Methoden die grössten Verdienste erworben haben.

*) Vergl. Memoires de l'Academie royale des sciences **1781,** 448; ferner Mem. de l'Acad. **1784,** 593; Traité de chimie 2 ed. **II,** 171; Oeuvres de Lavoisier vol. III. (Paris 1865) p. 773; auch Kopp, Geschichte der Chemie **IV,** 249–256.

Zu erwähnen sind hier zunächst die Untersuchungen von Saussure*) und von Berthollet**). Einen weiteren Fortschritt bekundeten die gemeinschaftlichen Arbeiten von Gay Lussac und Thénard***). Diese beiden Chemiker haben zuerst das chlorsaure Kali als Oxydationsmittel angewandt und die Verbrennung in einer aufrechtstehenden Glasröhre vorgenommen. Berzelius†) hat das grosse Verdienst, die genaue quantitative Bestimmung des durch die Verbrennung gebildeten Wassers und der Kohlensäure durch directe Wägung ermöglicht und die liegende Verbrennungsröhre eingeführt zu haben. Veranlasst durch die Erfolge der beiden französischen Chemiker bediente auch er sich als Oxydationsmittel des chlorsauren Kalis, wobei er die Heftigkeit der Einwirkung dieses Körpers durch Zusatz einer grossen Menge Kochsalz zu mildern wusste. Berzelius' Methode leistete so Vorzügliches, dass sie ihn zur Erkenntniss der für die Zusammensetzung der organischen Stoffe geltenden stöchiometrischen Gesetze führte. ††)

Keines der erwähnten Verfahren gestattete indessen die Ausführung der Analyse stickstoffhaltiger Körper. Gay Lussac hat hierzu den ersten Grund gelegt. Durch Einführung des Kupferoxyds als Oxydationsmittel, dessen vortreffliche Eigenschaften bald allgemeineren Anklang finden sollten, war er in den Stand gesetzt, die Analyse der Blausäure, des Cyans, der Harnsäure†††) u. a. m. mit Erfolg auszuführen.

Liebig's fortgesetzten Bemühungen sollte es endlich gelingen, die Elementaranalyse auf eine solche Stufe der Vollkommenheit und Einfachheit in der Ausführung zu bringen§), dass dieselbe während der nächsten Jahrzehnte keine wesentlichen Veränderungen mehr erfahren hat. Der von Liebig erfundene Kaliapparat§§) sollte auf die schärfste Weise die directe Gewichtsbestimmung der während der Verbrennung entstandenen Kohlensäuremenge gestatten, und heute noch gibt die

---

*) Annales de chimie **62**, 225; Ann. de chim. **78**, 57; Ann. de chim. **89**, 273; Bibliotheque britannique **56**, 333.

) Memoires de l'Institut national 1810, **11, 121.

***) Recherches physico-chimiques **2**, 265; auch Ann. de chim. **74**, 47; Gilberts Annalen **37**, 401,

†) Thomsen's Annals of Philosophy (1814) **4**, 401.

††) Thomsen's Annals of Philosophy **5**, 93, 174, 260, 273.

†††) Ann. de chim. **95**, 184; **96**, 53.

§) Anleitung zur Analyse organischer Körper (Braunschweig 1837); auch Handwörterbuch der Chemie I. Aufl. p. 357 (1842).

§§) Poggendorff's Annalen **21**, 1.

Mehrzahl der Chemiker dem Liebig'schen Kugelapparat vor allen ähnlichen den Vorzug. Das Verfahren während der Verbrennung ist noch dasselbe. Statt des Liebig'schen Kohlenofens bedient man sich zwar jetzt der grösseren Bequemlichkeit halber grosser Gasöfen, von welchen besonders der von Glaser construirte*) neuerdings bereitwillige Aufnahme gefunden hat; auch hat man sich mehr und mehr daran gewöhnt, in beiderseitig offener Röhre im Luft- oder Sauerstoffstrom zu verbrennen**), es ist indessen die Ansicht vieler Chemiker, die durch die erwähnten Neuerungen erlangte grössere Bequemlichkeit in der Ausführung der Elementaranalyse sei zum Theil auf Kosten der Genauigkeit der zu erzielenden Resultate erkauft worden.

Beweggründe für den Beginn dieser Untersuchung.

Beim Arbeiten mit dem neuen Glaser'schen Ofen hat man sehr von der Hitze zu leiden, wenn man nachsehen will wie weit die Verbrennung vorgeschritten; die Brenner schlagen leicht herunter, es bildet sich um den Ofen eine unerträgliche Atmosphäre und bei alledem lassen die erhaltenen quantitativen Resultate an Genauigkeit, selbst bei vorsichtigem Arbeiten, oft sehr zu wünschen übrig. Dies sollte auch ich erfahren, als ich im Laboratorium des Herrn Prof. Dr. Roscoe zum ersten Male Verbrennungsanalysen ausführte. Bei Zuckeranalysen kam es manchmal vor, dass die Kalilauge in dem Liebig'schen Apparat eine stark röthliche Farbe annahm, was offenbar von unzersetzt übergegangenen Destillationsproducten herrühren musste und oft erhielt ich, selbst ohne einen triftigen Grund dafür finden zu können, für den Kohlenstoffgehalt des Zuckers Zahlen, welche um mehr als 1 Procent von den richtigen abwichen. Auf mein Fragen nach der Ursache dieser unbrauchbaren Resultate wurde mir mehrfach gesagt, es sei eine allgemeine Erfahrung, dass die ersten Analysen in einer frisch hergerichteten Verbrennungsröhre immer zu ungenauen Zahlen führten und einer der Herrn Praktikanten war dadurch so abgeschreckt worden, dass er seine Verbrennungen wieder nach dem ursprünglichen Liebig'schen Verfahren mit einseitig geschlossener Röhre ausführte, wobei er sich denn auch befriedigender Resultate zu erfreuen hatte.

Es soll aus dem Gesagten der allgemein üblichen Methode der

*) Liebig's Ann., 7. Supplementband 213.

**) Zuerst von Brunner vorgeschlagen. Poggendorff's Annalen 44, 138.

quantitativen Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts der organischen Substanzen kein Vorwurf gemacht werden. Jedenfalls geht aber daraus hervor, dass ein erfolgreiches Arbeiten in beiderseitig offener Verbrennungsröhre und mit Anwendung des Glaser'schen Ofens längere Uebung voraussetzt und selbst dann fallen erfahrungsmässig, ebenso wie nach der ursprünglichen Liebig'schen Methode, die Wasserstoffbestimmungen gewöhnlich um ein Beträchtliches zu hoch aus. Es muss ausserdem jedem Unbefangenen auffallen, dass man mehrere hundert Gramm Kupferoxyd und eine ausserordentlich starke Hitze anwenden muss, um einigen Decigrammen einer organischen Substanz kaum mehr als ein halbes Gramm Sauerstoff zuzuführen.

Alles dies zusammengenommen hatte mir Veranlassung gegeben auf ein Verfahren zu sinnen, welches zu gleicher Zeit genaue Resultate liefern und in der praktischen Ausführung noch einfacher sein sollte als das Liebig'sche oder die Modificationen desselben. Es galt ein energischeres Oxydationsmittel statt des Kupferoxyds einzuführen, dann musste sich in kurzer Zeit und mit Hülfe einer verhältnissmässig geringen Hitze die vollständige Verbrennung von zwei bis drei Decigrammen einer organischen Substanz bewirken lassen. Zunächst dachte ich an die Anwendung der Oxyde edler Metalle, aber fast gleichzeitig kam ich zu der Ueberzeugung, dass das metallische Platin im Sauerstoffstrom das geeignetste Oxydationsmittel sein müsse.

Schon Humphry Davy*) hatte beobachtet, dass ein Platindraht, welcher nicht zum Glühen erhitzt worden war, lebhaft erglühte wenn man denselben in verbrennbare Gasgemische einsenkte, indem er die Verbrennung der Gase bewirkte. Eine Mischung von Cyangas und Sauerstoff lieferte rothe Dämpfe von salpetriger Säure, während ein Gemenge von viel ölbildendem Gas mit wenig Sauerstoff eine beträchtliche Menge Kohlenoxydgas bildete. Dalton**) fand, dass Alkoholdämpfe unter denselben Umständen, mit wenig Sauerstoff gemischt, kein Kohlenoxyd, sondern nur Kohlensäure erzeugten und dass die Verbrennung selbst dann noch fortfahre, wenn das Glühen des Platindrahts aufgehört hatte. Dulong und Thénard***) beobachteten, dass Kohlenoxyd in Berührung mit Platinschwamm bei gewöhnlicher Temperatur in Kohlensäure übergeführt wurde. Ein auf 270° C. erhitzter Platindraht bewirkte schon

*) Philosophical Transactions 1817, pag. 77.

) Annals of Philosophy (1818) **12, 245.

***) Annales de chimie et de physique (1823) **23**, 440 und **24**, 380.

die Verbrennung eines Gemenges von Sauerstoff mit Wasserstoff. Andere Metalle zeigten ähnliche Eigenschaften, wenn auch weniger stark ausgesprochen, so das Gold, das Silber, ferner Palladium, Rhodium, Osmium und selbst das Nickel in geringem Grade. Edmund Davy,*) der Entdecker des Platinschwarz, das er durch Behandeln von schwefelsaurem Platin mit Alkohol erhalten hatte, fand, dass dieser Körper bei gewöhnlicher Temperatur erglühte, wenn er mit Alkohol in Berührung kam. Das schwarze Pulver hielt er für eine eigenthümliche Verbindung von Platin mit Stickstoffoxyd und wenig Sauerstoff. Döbereiner**) gelangte zu dem Schlusse, dass dasselbe ein Platinsuboxydul sein müsse, während es Liebig***) zuerst als metallisches Platin in sehr fein vertheiltem Zustande erkannte. Letzterer erklärte die ausserordentlichen Eigenschaften des Platinschwarz aus der Fähigkeit eine Menge Gasarten einzusaugen und hartnäckig zurückzuhalten. Er zeigte, dass Platinschwarz, welches unter der Luftpumpe vollständig von atmosphärischer Luft befreit worden war, beim plötzlichen Zulassen der Luft bis zum Glühen erhitzt wurde, sodass das Papier, worin das Pulver eingewickelt war, verbrannte. Brachte man es nun in Berührung mit Aetherdampf, so entzündete sich derselbe. Döbereiner †) beobachtete, dass Platinmohr in Knallgas sich bis zur Weissgluth erhitzte, worauf das Gasgemisch mit Heftigkeit explodirte, ferner, dass Platinmohr beim Trocknen an der Luft sein 200 bis 250faches Volum Sauerstoffgas aufnehme ††) und folgerte daraus, dass die energischen Verbrennungserscheinungen, welche dieser Körper hervorzurufen im Stande war, von dem in demselben verdichteten Sauerstoffgas und von der Sauerstoff saugenden Kraft des Platinmohrs herrühren müsse. †††) Döbereiner gab ihm aus diesem Grunde den Namen Oxyrrhophon. Aether in Berührung mit Platinmohr verbrannte mit einer nur im Dunkeln wahrnehmbaren Flamme, deren Temperatur 90° Reaumur betrug. Dieselbe wirkte nicht zündend auf verbrennliche Substanzen, war aber selbst sehr entzündlich, da sie bei Annäherung einer brennenden Kerze augenblicklich in eine hochlodernde Flamme verwandelt wurde. Wasserstoffgas und Alkohol entzündeten sich,

*) Philosophical Transactions 1820 pag. 108,
) Magazin für Pharmacie (1823) **2, 54.
***) Poggendorff's Annalen (1829) **17**, 101.
†) Schweiger's Journal für Chemie und Physik (1831) **63**, 464.
††) Poggendorff's Annalen (1834) **31**, 512.
†††) Poggendorff's Annalen **36**, 458.

wenn sie mit dem trockenen Pulver in Contact kamen, Ameisensäure und Oxalsäure lieferten Kohlensäure. *)

In dieser Art waren später noch viele Beobachtungen gemacht worden, was mich in meiner Ansicht, bezüglich der Anwendbarkeit des Platins zur Vermittelung der vollständigen Oxydation der Kohlenstoffverbindungen nur bestärken konnte: Wenn man nämlich die Verbrennung derselben in der Weise ausführte, dass man sie im Sauerstoffstrome erhitzte und die entwickelten flüchtigen Producte, zusammen mit dem überschüssigen Sauerstoffgase, über metallisches Platin von mässig hoher Temperatur leitete. Da die Wirksamkeit des Platins hierbei nur eine Folge seiner ausgesprochenen Neigung Sauerstoffgas in grösserer Menge auf seiner Oberfläche zu verdichten, sein konnte, welchen es in Berührung mit den organischen Producten an diese abgab und durch den nachströmenden Sauerstoff wieder ersetzte, so musste die angewandte Verbrennungsröhre nach dem Versuch in demselben Zustande sein wie vorher, man war also in den Stand gesetzt in einer und derselben Verbrennungsröhre, ohne weitere Vorbereitungen vor jedem einzelnen Versuche, eine beliebige Anzahl Verbrennungen hintereinander auszuführen.

Einleitende Versuche.

Bei einigen Versuchen mit chemisch reinem Rohrzucker war ich in der That so glücklich, sofort genaue Resultate zu erhalten. Die Verbrennungen geschahen in einer 35 bis 40 Cm. langen, 1,3 Cm. weiten Röhre von schwer schmelzbarem Glase, welche bei A (Fig. 1, Taf. I.), wo sich die gewogenen Absorptionsapparate anschlossen, zu einer offenen, an der Mündung etwa 0,4 Cm. weiten Spitze ausgezogen war. Bei D trat der Sauerstoffstrom ein; a bezeichnen Asbestpfropfen, welche der Reinlichkeit halber mit Platinblech umwickelt waren. Der Theil B der Verbrennungsröhre war von einem Knäuel von sehr feinem Platindraht ausgefüllt, C enthielt Platinschwarz und zwar war die Röhre über ihren ganzen Querschnitt damit angefüllt, G war bestimmt zur Aufnahme des Schiffchens mit der zu analysirenden Substanz. Von aussen war die Verbrennungsröhre bei B und C 3- bis 4fach mit gewöhnlichem Eisen-

*) Poggendorff's Annalen 36, 308.

drahtnetz umwickelt, bei G aber lag dieselbe nur in einer Rinne von doppeltem Drahtnetz, so dass man im Stande war den Gang der Verbrennung mit dem Auge zu verfolgen. Durch Beobachtung dieser Vorsichtsmaassregeln war es mir möglich in einer und derselben Glasröhre mehr als 30 Verbrennungen auszuführen. Dieselbe hatte ihre Gestalt gar nicht geändert und war schliesslich in noch ganz brauchbarem Zustande. Um die Kautschukverbindungen vor allzu grosser Hitze zu schützen, waren an passenden Stellen Ofenschirme angebracht, wie dies in Fig. 1 (auf Taf. I.) angedeutet ist. Getragen wurde die Verbrennungsröhre durch eine stabile Vorrichtung aus Eisenblech. (Fig. 2, auf Taf. I.)

Nachdem das Schiffchen mit der gewogenen Substanz in die Röhre eingeführt und die Absorptionsapparate mit Hülfe von Kautschukröhrchen luftdicht angepasst waren, fing ich an einen mässig raschen Sauerstoffstrom durch den Apparat streichen zu lassen, so etwa dass 2 bis 3 Gasblasen in der Secunde aus den Liebig'schen Kugeln austraten. Zu gleicher Zeit wurden bei B die drei zweckmässig auf einem gemeinschaftlichen Fusse stehenden Bunsen'schen Brenner angezündet. Dann begann ich von E ausgehend die Substanz vorsichtig zu erhitzen und rückte in dem Maasse als die Verbrennung fortschritt den Brenner in der Richtung des Pfeils weiter, bis er schliesslich hart neben den drei anderen Brennern stand. Der Zucker schmolz zunächst, dann fand Zersetzung statt unter Abscheidung von Kohle und Ausstossung dichter Dämpfe, welche theilweise in dem kälteren Theil C der Röhre wieder condensirt wurden, endlich verbrannte die abgeschiedene Kohle unter Funkensprühen. Nach vollendeter Zersetzung wurden die Flammen ausgelöscht und schliesslich Luft durch den Apparat gesaugt, bis der darin enthaltene Sauerstoff vollständig wieder durch Luft ersetzt war. Wurde die Zeit gerechnet vom Anzünden der Brenner bei B bis zum Abnehmen der Absorptionsapparate, so nahm die Verbrennung von etwa 0,3 Grm. Zucker $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden in Anspruch.

Zur Analyse war chemisch reiner Rohrzucker verwandt worden, den ich vorher bei 100° C. getrocknet hatte. Fünf direct nach einander ausgeführte Verbrennungen ergaben folgende Zahlen:

0,3207	Grm.	Zucker	lief.	0,4928	Grm.	Kohlensäure	u.	0,1893	Grm.	Wasser
0,2914	«	«	«	0,4516	«	«	«	0,1699	«	«
0,3276	«	«	«	0,5052	«	«	«	0,1916	«	«
0,3406	«	«	«	0,5246	«	«	«	0,2006	«	«
0,3300	«	«	«	0,5105	«	«	«	0,1928	«	«

Hieraus folgte für die procentische Zusammensetzung des Zuckers:

	gefunden					berechnet aus der Formel
	I.	II.	III.	IV.	V.	$C_{12} H_{22} O_{11}$
Kohlenstoff	41,91	42,26	42,06	42,01	42,19	42,10
Wasserstoff	6,52	6,48	6,50	6,54	6,49	6,43
Sauerstoff	51,57	51,26	51,44	51,45	51,32	51,47
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Nach demselben Verfahren wurde nun chemisch reines, bei 158,5° C. getrocknetes Aurin analysirt. Es war von demselben, welches Dale und Schorlemmer*) beschrieben haben, ich verdankte es der Güte meines verehrten Lehrers, des Herrn Professor Schorlemmer. Hierbei wurden folgende Zahlen erhalten:

I.	0,2241 Grm. Aurin lief.	0,6517 Grm. Kohlens. u.	0,1005 Grm. Wasser
II.	0,2246 « « «	0,6543 « « «	0,1012 « «
III.	0,3350 « « «	0,9707 « « «	0,1449 « «

Es folgte also für die procentische Zusammensetzung des Aurins:

	gefunden			berechnet aus der Formel
	I.	II.	III.	$C_{20} H_{14} O_3$
Kohlenstoff	79,31	79,44	79,03	79,47
Wasserstoff	4,98	5,00	4,81	4,64
Sauerstoff	15,71	15,58	16,16	15,89
	100,00	100,00	100,00	100,00.

In anderen Fällen erhielt ich indessen nach diesem Verfahren unbrauchbare Resultate, so bei der Verbrennung von Naphtalin, Heptan und Cymol. Es war unmöglich die Temperatur bei C (Fig. 1) genügend zu mässigen und deshalb ging die Verflüchtigung der Substanz oft so rasch von Statten, dass das Platinschwarz an einigen Stellen in heftiges Glühen gerieth und fast alles Gas in den Liebig'schen Kugeln absorbirt wurde, während zu gleicher Zeit ein beträchtlicher Theil der Substanz unzersetzt in das Chlorcalciumrohr überdestillirte.

Da mir nun vor Allem darum zu thun war, überhaupt positive Resultate zu erzielen, so bediente ich mich bei der Analyse des Cymols einer längeren Verbrennungsröhre (s. Taf. I., Fig. 3). Der Theil B enthielt

*) Journal of the chemical Society [2] 11, 484.

wieder das Platindrahtknäuel, C dagegen kleine Stückchen Platinblech. Dem Drahte sowohl als dem Blech war Platinschwarz (etwa 30 Grm. im Ganzen) zugemischt. D war bestimmt zur Aufnahme des Glasröhrchens mit dem Cymol. Ueber dem Brenner F befand sich ein Stück Eisenblech, dessen Breite etwa 5 Cm. betrug und dessen Länge aus der Figur ersichtlich ist. Bei B war die Röhre von aussen 3- bis 4fach mit Eisendrahtnetz umwickelt, der übrige Theil lag nur in einer Rinne von doppeltem Drahtnetz. Getragen wurde die Verbrennungsröhre ähnlich wie oben.

War alles soweit vorbereitet, dass die Verbrennung beginnen konnte, so regulirte ich zunächst den Sauerstoffgasstrom wie bei den vorigen Versuchen und zündete die 3 Brenner bei B an. Dann wurde das Cymol aus dem Glasröhrchen abdestillirt, indem ich den Brenner bei E anzündete und nach und nach in der Richtung des Pfeils bis gegen D hin fortrückte. Diese Operation verlangte gar keine besondere Aufmerksamkeit, denn direct hinter den beiden Ofenschirmen im Theile C der Röhre wurden fast alle Dämpfe wieder condensirt und von dem Platinschwarz aufgesogen. Nun begann ich bei F ganz gelinde zu erhitzen und gab keine stärkere Hitze bis das Platinschwarz nur noch in der Mitte des Theils C feucht erschien. Das schützende Eisenblech wurde dann entfernt und die Verbrennungsröhre der directen Einwirkung des Brenners F ausgesetzt, so zwar, dass die Röhre im Anfange nicht von der Flammenspitze berührt wurde. Nahm ich das Eisenblech zu früh weg, so beobachtete ich oft äusserst heftige Verbrennungserscheinungen. Das Platinschwarz gerieth theilweise in heftiges Glühen und fast alles entwickelte Gas wurde in den Liebig'schen Kugeln absorbirt, während gleichzeitig beträchtliche Mengen Substanz der vollständigen Zersetzung entgingen. Gegen das Ende der Verbrennung wurde stärker erhitzt, der Brenner F in der Richtung des Pfeils nach und nach bis B vorgerückt und schliesslich Luft durch den Apparat gesaugt.

Hiernach wurden folgende Resultate erhalten:

0,3035	Grm.	Cymol lief.	0,9935	Grm.	Kohlensäure u.	0,2953	Grm.	Wasser
0,2142	«	« «	0,6986	«	« «	0,2057	«	«
0,2699	«	« «	0,8856	«	« «	0,2611	«	«
0,2181	«	« «	0,7123	«	« «	0,2100	«	«

Es folgte also für die procentische Zusammensetzung des Cymols:

	gefunden				berechnet aus der Formel
	I.	II.	III.	IV.	C_{10} H_{14}
Kohlenstoff	89,28	88,9	89,49	89,07	89,55
Wasserstoff	10,81	10,67	10,75	10,70	10,45
	100,09	99,57	100,24	99,77	100,00.

Diese Resultate zusammengenommen mit den früher erhaltenen, liessen mir kaum einen Zweifel mehr bezüglich der allgemeinen Anwendbarkeit des beschriebenen Verfahrens. Es handelte sich nun nur noch darum demselben grössere Sicherheit zu geben, es möglichst zu vereinfachen, die Menge des die Oxydation vermittelnden Platins auf ein Minimum zu beschränken und die Einrichtung der Verbrennungsröhre geeignet zu modificiren, im Falle die zu analysirenden Substanzen Chlor, Brom, Stickstoff, Schwefel oder andere Elemente enthielten.

Mit diesem Ziel im Auge habe ich diese Untersuchungen später wieder aufgenommen und es ist mir nun in der That gelungen ein Verfahren aufzustellen, welches nicht allein die quantitative Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts aller organischen Substanzen auszuführen gestattet, sondern gleichzeitig auch wegen seiner grösseren Einfachheit und der ausserordentlichen Genauigkeit der zu erzielenden Resultate, jedenfalls den Vorzug vor der allgemein üblichen Methode mit Kupferoxyd verdient.

Allgemeine Beschreibung der Apparate.

Zur Entwickelung des Sauerstoffgases, welches ich während der Verbrennung aus einem grossen Gasometer von etwa 30 Liter Rauminhalt ausströmen lasse, dient ein ebenso zweckmässiger wie einfacher Apparat, welcher hier deshalb kurz beschrieben werden soll, da derselbe weder im Giessener Laboratorium noch hier in Tübingen bekannt war, ich also annehmen muss, dass derselbe noch nicht die allgemeine Anwendung findet, die er vermöge seiner Leistungsfähigkeit verdient. Ich brachte denselben vor einiger Zeit aus England, woselbst er zur Entwickelung von Sauerstoffgas in Theatern und dergleichen Räumlichkeiten vielfach

benutzt wird, mit herüber und habe darin sämmtlichen im Verlaufe dieser Untersuchung consumirten Sauerstoff dargestellt. Der Apparat (Fig. 4, 5 und 6 auf Taf. I.) besteht aus einer oben offenen Kapsel k, welche mittelst der Schraube S durch den Deckel d verschlossen werden kann.

Will man mit Hülfe dieses Apparats Sauerstoffgas entwickeln, so bringt man etwa 100 Grm. der bekannten Sauerstoffmischung (90 Theile chlorsaures Kali auf 10 Theile Braunstein) in die Kapsel, setzt den Deckel auf und verschliesst die Kapsel luftdicht, indem man die Schraube S fest anzieht und die Fugen des Deckels mit Gyps verkittet. Wird nun ein kräftiger Dreibrenner unter die Kapsel gestellt und das Gasableitungsrohr r durch einen Gummischlauch mit dem Gasometer in Verbindung gesetzt, so ist man in den Stand gesetzt in kaum 5 Minuten mehr als 30 Liter Sauerstoffgas aufzusammeln.

Als Sauerstoffüberträger dient jetzt immer eine Mischung von Platinschwarz mit Asbest, welche im Folgenden mit dem Namen Platin-Asbest bezeichnet werden soll. Derselbe wird bereitet, indem man eine bestimmte Menge Platinschwarz mit einer genügenden Quantität feinzerschnittenen wolligen Asbestes in ein Präparatenglas bringt, den eingeschliffenen Glasstopfen aufsetzt und nun tüchtig umschüttelt. Man erhält so eine dunkelgraue, faserige, lockere Masse, welche ohne viel Platin zu enthalten, dennoch eine sehr grosse metallische Oberfläche darbietet und bei noch so langer Benutzung ihre Wirkungsfähigkeit unverändert beibehält. Dieser Platin-Asbest wird nun in die Verbrennungsröhre eingefüllt und dort durch Asbestpfropfen, welche der Reinlichkeit halber mit dünnem Platinblech oder wegen der grösseren Billigkeit mit Silberblech umwickelt sind, in einer bestimmten Lage festgehalten. Die Stellung dieser Pfropfen ist je nach der Natur der zu analysirenden Substanz eine verschiedene. Dieselben sind im Folgenden immer mit a bezeichnet. Der Raum zwischen a_1 und a_2 (Fig. 7 auf Taf. I.) ist zur Aufnahme des Schiffchens oder Glasröhrchens mit der Substanz bestimmt. Die Stopfen müssen sich mit einiger Strenge in der Verbrennungsröhre verschieben lassen und können ziemlich fest schliessen, nur darf der mit a_2 bezeichnete Pfropf keine cylindrische Form haben. In diesem Falle kann nämlich bei der Verbrennung von Substanzen, welche entweder bei hoher Temperatur unzersetzt sublimiren, oder überhaupt Sublimate liefern, im Innern der Verbrennungsröhre leicht Verstopfung eintreten dadurch, dass die sublimirenden Producte sich rund um a_2 anlagern. Will man

dann den Gasstrom wieder in Gang bringen, so muss man direct bei a_2 erhitzen, was leicht zu heftigen Verbrennungserscheinungen und Verpuffungen Anlass giebt. Diesen Eventualitäten geht man vollständig aus dem Wege, wenn man a_2 eine prismatische Form giebt, (s. Fig. 8 auf Taf. I.) so dass fast nur die parallelen Kanten des Prisma's die Glaswand berühren. Bei der Verbrennung von halogenhaltigen Substanzen empfiehlt es sich diesen Pfropf mit Platinblech und nicht mit Silberblech zu umwickeln, denn letzteres wird durch den Gebrauch sehr bald stark zerfressen, was eine oftmalige Erneuerung der Silberblechhülle erfordert.

In dem Raume zwischen a_1 und a_2 scheidet sich bei der Verbrennung vieler Substanzen an der inneren oberen Wandung durch den untergestellten Brenner schwer oxydirbare Kohle aus, welche jedoch mit Leichtigkeit entfernt werden kann durch gleichzeitiges Auflegen eines kleinen Drahtnetzes auf die Verbrennungsröhre.

Die speciellere Einrichtung der Verbrennungsröhre soll in jedem besonderen Falle weiter unten eingehender beschrieben werden. Die innere Weite derselben betrage immer 1,3 bis 1,5 Cm. Ich halte mich ziemlich streng an diese Dimension, da dadurch einerseits eine zweckmässige Erhitzung der Röhre ermöglicht wird, während andererseits die Gase langsamer in der Längsrichtung der Röhre vorwärts schreiten, als dies in engeren Röhren der Fall ist.

Die Verbrennungsröhre ist immer am einen Ende zu einer offenen Spitze ausgezogen, deren Mündung dieselbe Weite hat, wie der Theil des gewogenen Chlorcalciumrohrs, welcher hier mit Hülfe eines dickwandigen Kautschukröhrchens in der Weise luftdicht befestigt wird, dass sich die Kanten der Mündungen eben berühren. Durch die Erfahrung hat sich diese Einrichtung als sehr zweckmässig erwiesen. Das Chlorcalciumrohr lässt sich leicht anpassen und abnehmen und durch ein kleines Stückchen Glasstab kann man dann die Verbrennungsröhre sofort luftdicht verschliessen. Am anderen Ende wird die Verbrennungsröhre mittelst eines durchbohrten Kautschukstopfens, durch dessen Bohrung ein Glasröhrchen gesteckt ist, verstopft und kann hierdurch sowohl mit einem Luft, als mit einem Sauerstoff enthaltenden Gasometer in Verbindung gesetzt werden.

Der Wasch- und Trocken-Apparat, den die Gase vor dem Eintreten in die Verbrennungsröhre passiren müssen, bestand anfangs aus einer etwa 60 Ctm. langen, 3 Ctm. weiten Glasröhre, die, mit Chlorcalcium gefüllt, auf der einen Seite mit der Verbrennungsröhre, auf der anderen Seite mittelbar durch einen Liebig'schen Kugelapparat mit dem be-

treffenden Gasometer in Verbindung gebracht werden konnte. Die Röhre wurde in aufrechter Stellung gehalten und waren die mit Kalilauge gefüllten Liebig'schen Kugeln am oberen Ende mittelst eines durchbohrten Korks und Siegellack luftdicht eingepasst. Um Zeit zu sparen bediene ich mich neuerdings zweier solcher Wasch- und Trockenapparate neben einander und ist der eine derselben mit dem Luftgasometer, der andere mit dem Sauerstoffgasometer verbunden. Auf der anderen Seite können sie jeder für sich durch Glashähne α und β (s. Fig. 9 auf Taf. I.) verschlossen, sowie jeder für sich durch jeweiliges Oeffnen dieser Hähne durch Vermittelung eines T-förmigen Rohres mit der Verbrennungsröhre in Verbindung gebracht werden. Das Kautschukröhrchen, welches den dritten Schenkel des T-Rohrs mit der Verbrennungsröhre verbindet, ist mit einem Schraubenquetschhahn b versehen, welcher die Geschwindigkeit des Gasstromes während der Verbrennung sehr bequem zu reguliren gestattet. Ist die eigentliche Verbrennung zu Ende, so schliesst man den Glashahn α des Sauerstoff-, Wasch- und Trocken-Apparates und öffnet den bis dahin geschlossenen Glashahn β des anderen Apparates, der mit dem Luftgasometer communicirt. Es ist dann nur der Sauerstoff, welcher in der Verbrennungsröhre und den Absorptions-Apparaten enthalten ist, durch atmosphärische Luft zu ersetzen, während man bei Anwendung von nur einer Trockenröhre ausserdem noch den in letzterer befindlichen Sauerstoff durch den ganzen Apparat zu schleppen hatte. Die Einrichtung der Wasch- und Trockenapparate hat sich im Verlaufe dieser Untersuchung als eine äusserst zweckentsprechende erwiesen. Ausser den schon erwähnten vortheilhaften Seiten haben dieselben die angenehme Eigenschaft grosser Dauerhaftigkeit. Das Chlorcalcium in der Trockenröhre bedarf kaum der Erneuerung. Die Kalilauge in den Liebig'schen Kugeln habe ich nur einmal durch frische ersetzt, nicht etwa in Folge unangenehmer Erfahrungen, sondern nur um ganz sicher zu gehen. Eine Undichtheit wurde nur ein einziges Mal an dem einen dieser Apparate bemerkt, welchem Uebelstande aber sofort abgeholfen war, als ich das Siegellack am oberen Ende der Röhre nochmals zum Schmelzen erhitzt hatte.

Zwei Kasten aus Eisenblech dienen als Verbrennungsofen. Der eine derselben (Fig. 10 auf Taf. I.) enthält drei Bunsen'sche Brenner auf einem gemeinschaftlichen Fusse. Die Flammen werden durch einen Hahn e regulirt und durch einen Schornstein vor äusserem Zug geschützt, wie dies in der Figur durch die Striche α β angedeutet ist. In dem

anderen Kasten (Fig. 11 Taf. I.) befindet sich ein beweglicher Brenner mit vierkantigem Fusse, der sich in einem Schlitten vorwärts und rückwärts schieben lässt. Je nachdem man eine längere oder kürzere Verbrennungsröhre anwendet, stellt man die beiden Kasten näher oder entfernter hintereinander auf. Die eine Wand des in Taf. I. Fig. 11 dargestellten Kastens ist in der Weise durchbrochen, dass man den einzelnen Brenner aus dem Kasten hinaus bis nach C hin schieben kann. (Fig. 12 auf Taf. I.) Alles Uebrige ist aus den Figuren klar, die Dimensionen sind in Centimetern angegeben.

Ganz am Schlusse dieser Arbeit habe ich mich eines etwas anders construirten Verbrennungsofens bedient. Derselbe mag hier kurz beschrieben werden, da er sich in der Anwendung als sehr zweckentsprechend erwiesen hat und beim Arbeiten mancherlei Vorzüge vor den in Fig. 10 und 11 erläuterten Kasten darbietet. Seine Construction ist aus der perspectivischen Ansicht Fig. 1 auf Taf. II. zu ersehen. Die Dimensionen sind in Cm. ausgedrückt in Fig. 2 auf Taf. II. angegeben, sofern sie nicht mit den entsprechenden der oben beschriebenen Kasten übereinstimmen. Die Schirme s_1, s_2, s_3 und s_4 kann man abnehmen, wie dies in Fig. 1 auf Taf. II. bei s_2 angedeutet ist. Vor Anstellung der Verbrennung entfernt man die Schirme, legt die Verbrennungsröhre von oben in den Ofen und steckt die Schirme nach Bedarf auf. s_1 soll das die Verbrennungsröhre mit dem Chlorcalciumrohr verbindende Kautschukröhrchen vor allzu grosser Hitze schützen, s_2 und s_3 die Wirkung der von den 3 Brennern ausgehenden strahlenden Wärme auf den Theil r t der Verbrennungsröhre mildern. Der Brenner b, welcher sich durch einen besonderen Hahn h abschliessen lässt, (Fig. 1 auf Taf. II.) wird erst am Schlusse der Verbrennung angezündet und hat den Zweck etwa in dem Raum q r der Verbrennungsröhre abgeschiedene schwerverbrennliche Kohle vollständig in Kohlensäure überzuführen. Auch der in einem Schlitten verschiebbare Brenner ist mit einem besonderen Hahn h versehen.

Dem Verbrennungsofen gebe ich neuerdings eine geneigte Stellung (Fig. 1 Taf. II.), indem ich ihn auf ein keilförmig abgehobeltes Brett stelle. Es erscheint die Beobachtung dieser Vorsichtsmaassregel aus naheliegenden Gründen, insbesondere bei der Verbrennung von schwerflüchtigen Flüssigkeiten gerathen.

Es empfiehlt sich eine frisch hergerichtete Verbrennungsröhre oder eine solche, welche längere Zeit nicht benutzt worden, vor dem Gebrauche

im starken Luftstrom auszutrocknen, was ohne Zeitverlust geschehen kann, wenn man diese Operation gleichzeitig mit den vor jeder Analyse auszuführenden Wägungen vornimmt. Um hierbei, sowie bei Anstellung der eigentlichen Verbrennung, die Röhre vor allzu plötzlichen Temperaturveränderungen zu schützen, ist es zweckmässig dieselbe da, wo die drei Brenner stehen, drei- bis vierfach mit Eisen- oder besser noch mit Messingdrahtnetz zu umwickeln, während der andere Theil derselben, um zu gleicher Zeit die Erzeugung einer genügend hohen Temperatur zu ermöglichen, nur in einer Rinne von doppeltem Drahtnetz ruht. Diese Vorrichtung gestattet den Gang der Verbrennung mit dem Auge zu verfolgen und man ist in den Stand gesetzt in einer und derselben Verbrennungsröhre eine grössere Anzahl Analysen auszuführen, ohne dabei Gefahr zu laufen, dass die Röhre zerbreche.

Das Abwägen der zu analysirenden Substanz geschieht ganz in derselben Weise, wie bei dem allgemein gebräuchlichen Verfahren der organischen Elementaranalyse. Bei der Analyse fester Körper ziehe ich den Gebrauch eines Porzellanschiffchens dem eines Platinschiffchens bei Weitem vor, weil man bei der Verbrennung das vollständige Verschwinden aller abgeschiedenen Zersetzungsproducte an dem scharfen Hervortreten der rein weissen Porzellanfarbe mit Sicherheit erkennen kann. Ist die zu verbrennende Substanz aber eine Flüssigkeit, so bediene ich mich zum Abwägen derselben eines Glasröhrchens welches an der einen Seite zugeschmolzen, an der anderen zu einer etwa 6 bis 8 Cm. langen offenen Spitze ausgezogen ist. (Fig. 3 auf Taf. II.) Man wägt das Röhrchen zunächst leer, erwärmt es und taucht die Spitze in der Flüssigkeit unter, lässt etwas davon aufsaugen, schmilzt die Spitze zu und wägt wieder. Vor der Verbrennung bricht man die Spitze ab und führt das Glasröhrchen, auf einem reinen Porzellanschiffchen liegend, in die Verbrennungsröhre ein. Durch den hellen Hintergrund kann man die Destillation der Flüssigkeit am Anfange des Versuchs sehr deutlich beobachten und viel besser reguliren, als wenn man das Glasröhrchen ohne Weiteres in die Röhre bringt.

Gegen den Gebrauch dieser Glasröhrchen habe ich mehrfach den Einwand hören müssen, dass am Schlusse der Verbrennung immer noch unzersetzte Substanz in denselben zurückbleibe. Wenn man jedoch in Betracht zieht, dass die Capacität eines solchen Röhrchens kaum mehr als 0,3 CC. beträgt und dass dasselbe während der Verbrennung einer Temperatur von mehreren hundert Graden ausgesetzt wird, so findet

man, dass der hieraus entstehende Fehler nur von sehr unwesentlichem Einfluss auf die Resultate der Analyse sein kann. Zudem wird derselbe in geeigneter Weise compensirt durch den Umstand, dass man beim Abwägen der Flüssigkeit die bei der Wägung des leeren Glasröhrchens in demselben enthalten gewesene atmosphärische Luft unberücksichtigt lässt, also jedenfalls schliesslich mehr Flüssigkeit in dem Röhrchen hat, als die, aus der Differenz der Gewichte des Glasröhrchens vor und nach dem Einfüllen der Flüssigkeit, ermittelte Menge.

Auch die bei den folgenden Versuchen angewandten Absorptionsapparate sind dieselben wie die allgemein gebräuchlichen, was aus Fig. 9 auf Taf. I. ersichtlich ist. Das Chlorcalciumrohr C hat eine U-förmige Gestalt, hieran schliessen sich die Liebig'schen Kugeln k an und hieran endlich ein U-förmiges Röhrchen c, welches Chlorcalcium enthält, um die Wasserdämpfe, welche der trockene Gasstrom aus dem Kaliapparat mitreisst, zu condensiren. Der Kugelapparat wird zusammen mit diesem Röhrchen vor und nach der Verbrennung gewogen, während derselben schliesst man, um den Einfluss aller äusseren Feuchtigkeit zu vermeiden, an das letztere Röhrchen noch ein zweites Chlorcalciumrohr r an. (s. Fig. 9 auf Taf. I.) Vor der jedesmaligen Wägung müssen die Absorptionsapparate die Temperatur der Wage angenommen haben, was man bekanntlich dadurch erreicht, dass man dieselben etwa 10 bis 15 Minuten im Wagezimmer stehen lässt. Man verschliesst sie vorher mit Kautschukröhrchen, in welchen kleine Glasstabstückchen stecken. Soll die Wägung vorgenommen werden, so entfernt man die Kautschukröhrchen, trocknet die Apparate mit einem Tuche sorgfältig ab und bringt sie in der üblichen Weise auf die Wage. Während der Wägung nimmt das Gewicht der Apparate gewöhnlich noch um 0,001 bis 0,002 Grm. zu, was von den auf der frisch abgetrockneten Oberfläche sich condensirenden Wasserdämpfen herrührt. Man notire erst dann das Gewicht, wenn dasselbe constant geworden, was nach wenigen Minuten der Fall sein wird. Verfährt man auf diese Weise, so wird man das Gewicht der Apparate immer unter möglichst gleichen Umständen erhalten, denn der Inhalt derselben erleidet hierbei keine Veränderung. Um dies nachzuweisen habe ich einen Liebig'schen Kugelapparat, nachdem dessen Gewicht bestimmt worden, während $1^3/_4$ Stunden in dem geschlossenen Wagekasten hängen lassen, worauf das nunmehrige Gewicht desselben ermittelt wurde. Es ergab sich eine Gewichtszunahme von 0,0005 Grm. Nach weiteren 16 Stunden hatte das Gewicht desselben um 0,0029 Grm. zugenommen.

Im Folgenden ist mehrfach die zur Ausführung der Verbrennungen verbrauchte Zeit angegeben. Dieselbe ist dabei immer gerechnet von dem ersten Anzünden der 3 Flammen im Verbrennungsofen bis zum Abnehmen der gewogenen Absorptionsapparate. Die in den verschiedenen Figuren beigefügten Dimensionen sind immer in Centimetern ausgedrückt.

I. Analyse der Kohlenstoffverbindungen, welche höchstens Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten.

Praktisches Verfahren.

a. Analyse fester Körper, welche nicht unzersetzt flüchtig sind.

Hierbei bedient man sich einer Verbrennungsröhre von etwa 35 Cm. Länge: sie ist bei A (Fig. 4 auf Taf. II.), wo das gewogene Chlorcalciumrohr angepasst wird, zu einer offenen Spitze ausgezogen. Bei B tritt der Sauerstoffstrom ein; a_1, a_2 und a_3 sind Asbestpfropfen mit Platinblech umwickelt; a_1 soll ein Wegschleudern kleiner Kohlentheilchen während der Verbrennung verhindern. Zwischen a_2 und a_3 befindet sich Platinasbest, welcher 5 Grm. Platinschwarz enthält und zwar ist die Verbrennungsröhre ihrem ganzen Querschnitte nach damit angefüllt. Der Raum zwischen a_1 und a_2 ist zur Aufnahme des Porzellanschiffchens mit der zu analysirenden Substanz bestimmt.

Bei Anstellung der Analyse werden die beiden als Verbrennungsofen dienenden Kasten dicht an einander gerückt, wie dies in Fig. 4 auf Taf. II. durch die verticalen Striche angedeutet ist. Die Röhre, welche vorher im trockenen Luftstrom erhitzt worden und in demselben erkaltet war, wird an der Seite B durch den Schraubenquetschhahn b, an der Seite A mit einem Kautschukröhrchen, in welches ein Stückchen Glasstab gesteckt ist, vollständig verschlossen und so an die Wage gebracht. Hier entfernt man den Stopfen B, nimmt den Asbestpfropfen a_1 und das Glühschiffchen heraus, giebt a_1 wieder in die Röhre und verstopft bei B, worauf das Abwägen der Substanz vorgenommen wird. Ist dies geschehen, so öffnet man bei B, nimmt a_1 heraus, führt das Porzellanschiffchen in die Röhre ein, schiebt a_1 nach und verstopft wieder. Dann bringt man die Röhre im Verbrennungsofen in die richtige Lage und verbindet den Gummischlauch c mit dem Wasch- und Trockenapparat, welchen der Sauerstoffstrom zu passiren hat, bevor er durch B in die Röhre eintritt. Nachdem man dann bei A die gewogenen Absorptionsapparate angepasst und sich überzeugt hat, dass alle Verbindungen luftdicht schliessen, fängt

man an, einen nicht zu langsamen Sauerstoffstrom durch die Röhre streichen zu lassen, so etwa, dass 2 Gasblasen in der Secunde die Liebig'schen Kugeln des Waschapparates verlassen. Hierauf zündet man die drei Brenner bei A an, wobei man die Flammen so regulirt, dass ihre Höhe nicht mehr als 4 Cm. beträgt. Die so erzielte Hitze genügt vollständig in allen Fällen. Dann beginnt man von C ausgehend die Substanz zu erhitzen. Man giebt eine tüchtige Flamme, die noch etwa 2 Ctm. über den oberen Rand der Röhre hinausschlägt und schiebt den Brenner nach und nach in der Richtung von B nach A weiter, bis er sich schliesslich bei C_1 befindet. Die Stellung dieses Brenners regulirt man zweckmässig so, dass die in dem Schiffchen befindliche Substanz nicht der directen Einwirkung der Flamme ausgesetzt ist, dass vielmehr der den Absorptionsapparaten zugekehrte Flammenrand die letzten Antheile der Substanz in dem Schiffchen eben tangirt. Umgeht man den Gebrauch dieser Vorsichtsmaassregel durch zu ungestümes Erhitzen, so finden leicht plötzliche Dampfentwickelungen und Detonationen statt, wobei oft ein Theil der flüchtigen Zersetzungsprodukte durch die im Innern der Röhre hervorgebrachte Dampfspannung zurück in der Richtung nach B hin destillirt und diese Erscheinungen sind bei der Verbrennung stets störend, wenn sie auch nicht immer beeinflussend auf die zu erzielenden Resultate einwirken.

Ist die eigentliche Verbrennung zu Ende, so wird der Sauerstoff im Apparat wieder durch Luft ersetzt. Man dreht dann das Leuchtgas ab, lässt im Luftstrom erkalten, entfernt die Absorptionsapparate und verschliesst die Röhre bei A mit einem Stückchen Glasstab.

Nach diesem Verfahren habe ich Zucker und Zimmtsäurestyryläther analysirt und bin dabei zu folgenden Resultaten gelangt:

1) Zucker $Є_{12}\ H_{22}\ Θ_{11}$

0,2769 Grm. lief. 0,4270 Grm. Kohlensäure und 0,1623 Grm. Wasser,
0,2881 « « 0,4461 « « « 0,1719 « «

Es folgt also für die procentische Zusamensetzung des Zuckers:

	gefunden		berechnet aus der Formel
	I.	II.	$Є_{12}\ H_{22}\ Θ_{11}$
Kohlenstoff	42,06	42,13	42,10
Wasserstoff	6,51	6,63	6,43
Sauerstoff	51,43	51,24	51,47
	100,00	100,00	100,00.

Diese beiden Verbrennungen dauerten je eine Stunde.

2) Zimmtsäurestyrylaether $\left.\begin{matrix}C_9\,H_7\,O\\ C_9\,H_9\end{matrix}\right\}O$ oder Styracin . .

0,2666 Grm. Styracin lief. 0,8000 Grm. Kohlensäure u. 0,1451 Grm. Wasser,
0,2230 « « « 0,6676 « « « 0,1181 « «
0,2028 « « « 0,6071 « « « 0,1076 « «

Hieraus folgt für die procentische Zusammensetzung des Styracins:

	gefunden			berechnet aus der Formel
	I.	II.	III.	$C_{18}\,H_{16}\,O_2$
Kohlenstoff	81,84	81,65	81,72	81,82
Wasserstoff	6,05	5,88	5,89	6,06
Sauerstoff	12,11	12,47	12,39	12,12
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Jede dieser Verbrennungen dauerte etwa $1^1/_2$ Stunde.

---

b) Analyse von Flüssigkeiten und unzersetzt flüchtigen festen Körpern.

Schon bei der Verbrennung des Styracins sah ich mich genöthigt mit grosser Vorsicht zu operiren, da manchmal grosse Mengen weisser Dämpfe frei wurden. Dann musste zeitweise der einzelne Brenner in der Richtung nach B hin zurückgeschoben werden. Bei zwei Verbrennungen, wo diese Vorsichtsmaassregel nicht genügend beobachtet worden, war die Menge der entwickelten Dämpfe so beträchtlich, dass sie theilweise unzersetzt in das Chlorcalciumrohr eintraten und dann wurde der Kohlenstoffgehalt immer um 1 bis 2 Procent zu niedrig gefunden. Da diese Gefahr bei der Verbrennung der an und für sich unzersetzt flüchtigen Kohlenwasserstoffe noch näher lag, so habe ich mich bei den folgenden Versuchen einer Verbrennungsröhre bedient, wie sie in Fig. 5 auf Taf. II. dargestellt ist.

Die Länge der Verbrennungsröhre beträgt etwa 50 Cm.; a_1, a_2, a_3, a_4 und a_5 sind mit Platinblech umwickelte Asbestpfropfen. Der Raum zwischen a_5 und a_4 wird durch Platin-Asbest, welcher 5 Grm. Platinschwarz enthält, vollständig ausgefüllt. Zwischen a_4 und a_3 ist die Röhre leer, dagegen befindet sich zwischen a_3 und a_2 wieder Platinasbest, der aber nur etwa 3 Grm. Platinschwarz enthält. Dann folgt die Stelle für das Glühschiffchen oder Glasröhrchen mit der zu analysirenden Substanz und schliesslich der Pfropf a_1. Die Stellung der Kasten ist in der Figur durch verticale Striche bezeichnet.

Hat man die Wägungen in der üblichen Weise ausgeführt, so bringt man das Porzellanschiffchen oder das Glasröhrchen, letzteres auf einem reinen Porzellanschiffchen liegend, nach Abbrechen der zugeschmolzenen Spitze in die Verbrennungsröhre, wobei man die offene Spitze des Röhrchens nach den Absorptionsapparaten richtet, schiebt a_1 nach und verstopft bei B. Hierauf wird die Verbrennungsröhre im Ofen in die richtige Lage gebracht und nun beginnt man, nachdem die gewogenen Absorptionsapparate angepasst sind, einen regelmässigen Sauerstoffstrom durch die Röhre streichen zu lassen. Man regulire denselben wie unter Ia angegeben. Gleichzeitig werden die drei Brenner bei A angezündet, wobei man dafür zu sorgen hat, dass die Höhe der Flammen nicht mehr als 4 Cm. beträgt. Von E ausgehend erhitzt man nun die Substanz unter Beobachtung derselben Vorsichtsmaassregeln wie unter I a beschrieben und schreitet nach und nach in der Richtung nach A fort bis der Brenner E unter der Mitte des Porzellanschiffchens steht. Die Substanz verflüchtigt sich unzersetzt und verdichtet sich anfangs zum Theil an der oberen Wandung im Innern der Verbrennungsröhre bei a_2; schliesslich sind alle Dämpfe in den Raum zwischen a_2 und a_3 hineindestillirt, wo dieselben fast vollständig wieder condensirt und von dem Platinasbest aufgesogen werden. Diese ganze Operation dauert etwa $^1/_4$ Stunde. Ist Alles aus dem Schiffchen oder Glasröhrchen verschwunden, so giebt man, je nach der Flüchtigkeit der betreffenden Substanz, dem einzelnen Brenner für die nächsten 40 Minuten eine ganz bestimmte Stellung. Bei der Analyse des Naphtalins stelle ich denselben so, dass die Entfernung e (Fig. 6 auf Taf. II.) des äusseren Flammenrandes von dem Pfropf a_2 etwa 0,5 Cm. beträgt. Für Toluol ist e = 1,5 Cm., für Xylol e = 1 Cm. etc. Die Flamme darf ungefähr 2 Cm. über den oberen Rand der Verbrennungsröhre hinausschlagen.

Nachdem diese 40 Minuten verflossen, ist die Verbrennung gewöhnlich beendet und man kann nun den einzelnen Brenner in der Richtung nach A weiterschieben, um etwa in dem kälteren Theil C der Röhre verdichtetes Wasser nach dem Chlorcalciumrohr zu schaffen. Schliesslich ersetzt man den Sauerstoff in den Apparaten wieder durch Luft, dreht das Leuchtgas ab, lässt im Luftstrome erkalten, entfernt die Absorptionsapparate und verschliesst die Röhre bei A mit einem Stückchen Glasstab.

Nach diesem von dem unter Ia beschriebenen wenig verschiedenen Verfahren habe ich Naphtalin, Toluol und Xylol analysirt und dabei folgende Resultate erhalten:

1) Naphtalin $€_{10} H_8$

0,1569 Grm. Naphtalin lief. 0,5384 Grm. Kohlens. u. 0,0882 Grm. Wasser,
0,1833 « « « 0,6301 « « « 0,1018 « «
0,1641 « « « 0,5633 « « « 0,0928 « «

Hieraus folgt die procentische Zusammensetzung des Naphtalins:

	gefunden			berechnet aus der Formel
	I.	II.	III.	$€_{10} H_8$
Kohlenstoff	93,58	93,70	93,63	93,75
Wasserstoff	6,23	6,17	6,28	6,25
	99,82	99,87	99,90	100,00.

Diese Versuche dauerten je $1^1/_4$ Stunde.

2) Toluol $€_6 H_5 . €H_3$

0,1842 Grm. Toluol lief. 0,6161 Grm. Kohlensäure u. 0,1413 Grm. Wasser,
0,2519 « « « 0,8411 « « « 0,1952 « «
0,2402 « « « 0,8020 « « « 0,1872 « «

Es folgt also für die procentische Zusammensetzung des Toluols:

	gefunden			berechnet aus der Formel
	I.	II.	III.	$€_7 H_8$
Kohlenstoff	91,22	91,07	91,06	91,30
Wasserstoff	8,54	8,61	8,66	8,70
	99,76	99,67	99,72	100,00.

Die erste dieser Verbrennungen dauerte $1^1/_4$, die beiden letzten je $1^1/_2$ Stunde.

3) Xylol $€_6 H_4 . (€H_3)_2$

0,2194 Grm. Xylol lief. 0,7248 Grm. Kohlensäure und 0,1924 Grm. Wasser,
0,2554 « « « 0,8419 « « « 0,2266 « «
0,2238 « « « 0,7388 « « « 0,1976 « «

Hieraus folgt die procentische Zusammensetzung des Xylols:

	gefunden			berechnet aus der Formel
	I.	II.	III.	$€_8 H_{10}$
Kohlenstoff	90,10	89,90	90,08	90,57
Wasserstoff	9,70	9,86	9,81	9,43
	99,80	99,76	99,89	100,00.

Jede dieser Verbrennungen dauerte 1½ Stunde.

Wenn bei den Analysen des Xylols die gefundenen Zahlen den aus der Formel berechneten nicht genügend nahe kommen, so ist dies nicht etwa der Mangelhaftigkeit der Methode, sondern vielmehr der offenbaren Unreinheit der verbrannten Substanz zuzuschreiben, denn die aus den Ergebnissen der Analyse abgeleiteten Zahlen stimmen unter sich sehr genau und die jeweilige Summe des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts beträgt nahezu 100, welches letztere nicht der Fall sein könnte, wäre die Oxydation eine unvollständige gewesen.

Am besten bedient man sich in allen Fällen, wo erhebliche Mengen leichtflüchtiger Zersetzungsproducte entwickelt werden, einer Verbrennungsröhre wie sie in Fig. 5 auf Taf. II. dargestellt ist. Man hat dann nicht nöthig den Gang der Verbrennung mit besonderer Aufmerksamkeit zu beobachten, was unbedingt erforderlich ist, wenn man einen Körper wie Styracin nach dem unter I a beschriebenen Verfahren analysiren will. Bei Anwendung der längeren Röhre kann man die flüchtigen Zersetzungsproducte einer solchen Substanz verhältnissmässig rasch abdestilliren. Dieselben verdichten sich zwischen a_2 und a_3 (Fig. 5 Taf. II.) und wenn dann Alles aus dem Glühschiffchen oder Glasröhrchen verschwunden ist, giebt man dem einzelnen Brenner eine feste Stellung und überlässt den ganzen Apparat eine Zeitlang sich selbst. Die auf diese Weise zu erzielenden Resultate lassen an Genauigkeit nichts zu wünschen übrig, wie dies im Vorhergehenden zur Genüge dargethan ist.

Durch spätere Versuche habe ich mich überzeugt, dass die vollständige Oxydation der Kohlenwasserstoffe, sowie die anderer leichtflüchtiger Substanzen nach demselben Verfahren erzielt werden kann mit Anwendung einer Verbrennungsröhre, wie sie in Fig. 7 Taf. II. dargestellt ist, dass man sich also in diesem Falle nicht streng an die in Fig. 5 Taf. II. gegebene Einrichtung der Verbrennungsröhre halten muss. Ich habe im Vorstehenden die letztere beschrieben, weil die mitgetheilten Beleganalysen in einer solchen Röhre ausgeführt worden waren.

II. Analyse der halogenhaltigen Kohlenstoffverbindungen.

Praktisches Verfahren.

Die quantitative Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts der Substanzen, welche Chlor, Brom oder Jod enthalten, lässt sich auf die einfachste Weise ausführen, wenn man folgendermaassen verfährt.

Man bedient sich dabei einer Verbrennungsröhre wie sie in Fig. 7 auf Taf. II. dargestellt ist. a_1, a_2 und a_3 sind mit Platinblech umwickelte Asbestpfropfen. Der Raum zwischen a_2 und a_3 wird durch Platin-Asbest ausgefüllt, welcher 6 bis 8 Grm. Platinschwarz enthält. Mit dem Platin-Asbest liegen mehrere Stücke Silberdraht (etwa 30 Grm. im Ganzen), die in Spiralform gebracht sind, regellos durcheinander, so zwar dass sich von letzteren die grössere Menge in der Nähe der Pfropfen a_3 und a_2 befinden. Alles Uebrige ist aus der Figur und aus dem früher Gesagten klar.

Ist die zu analysirende Substanz flüchtig oder entwickeln sich bei deren Erhitzung im Sauerstoffstrom erhebliche Mengen flüchtiger Zersetzungsproducte, so regulirt man den Gasstrom im Anfange der Verbrennung so, dass in der Secunde etwa 2 Gasblasen aus den Liebig'schen Kugeln des Wasch- und Trockenapparates austreten. Wenn alles aus dem Schiffchen oder Glasröhrchen verschwunden, wird von nun an der Gasstrom etwas langsamer genommen, damit alles Chlor in der Verbrennungsröhre absorbirt werde. Entwickeln sich bei der trockenen Destillation der Substanz nur kleine Mengen flüchtiger Producte, so lässt man den Sauerstoff von Anfang an in dem gemässigteren Tempo durch den Apparat streichen. Im Uebrigen verfährt man bei der Analyse halogenhaltiger Substanzen gerade so wie bei der Analyse anderer Kohlenstoffverbindungen. (s. I a und I b.)

So lange das Silber noch ziemlich frisch ist, muss die Verbrennungsröhre nach jeder Analyse im Wasserstoffstrom ausgeglüht werden. Man lässt dann im Wasserstoffstrom erkalten, leitet Luft durch, erhitzt wieder und lässt im Luftstrome erkalten. Nun kann eine neue Verbrennung in der Röhre vorgenommen werden. Als ich das Ausglühen im Wasserstoffstrom einmal unterlassen hatte und die Röhre, deren Silber (von einer darin vorher ausgeführten Analyse von Paradichlorbenzol) noch Chlor enthielt, bei der Verbrennung einer neuen Quantität dieser Substanz benutzte, ging eine beträchtliche Menge Substanz unzersetzt über, obwohl ich im Uebrigen gleich vorsichtig wie im vorher-



gehenden Versuche gearbeitet hatte. Es scheint also hauptsächlich die frische metallische Oberfläche des Silbers die Zersetzung der halogenhaltigen Kohlenstoffverbindungen einzuleiten, indem sie das Chlor aus der Substanz herausnimmt, worauf dann erst der Rest durch die oxydirende Wirkung des Platins im Sauerstoffstrom vollständig verbrannt wird, denn im Falle das Platin an und für sich unter diesen Umständen den Kohlenstoff der Substanz vollständig in Kohlensäure, den Wasserstoff vollständig in Wasser überführen würde, so könnte bei ungenügendem Silber höchstens unabsorbirtes Chlor, aber nie unzersetztes Paradichlorbenzol aus der Verbrennungsröhre austreten.

Durch längeren Gebrauch geht die innere Struktur der Silberspiralen unter beträchtlicher Vergrösserung des Querschnitts des Drahts aus einer biegsamen und elastischen in eine spröde über, so dass die Spiralen beim Anfassen leicht zerbrechen. Man füllt dann die einzelnen Stückchen in die Verbrennungsröhre ein, denn die Brauchbarkeit des Silbers zu dem obigen Zwecke wird dadurch in keiner Weise beeinträchtigt, vielmehr ist anzunehmen, dass das sprödere, porösere Metall eine viel energischere Wirkung äussere als das glatte geschmeidige Metall, welch' letzteres jedenfalls eine viel kleinere Oberfläche darbietet.

Setzt man die Silberspiralen vor dem erstmaligen Einfüllen in die Verbrennungsröhre in einem starken Chlorstrome einer mässigen Glühhitze aus und reducirt man hierauf das entstandene Chlorsilber im Wasserstoffstrom, so wird der Uebergang aus der biegsamen Modification des Silbers in die spröde und poröse sehr viel rascher erfolgen. Wahrscheinlich wird man dann in einer und derselben Verbrennungsröhre mehrere Analysen hinter einander ausführen können, ohne dieselbe jedesmal wieder im Wasserstoffstrom ausgeglüht zu haben. Versuche, welche hierüber directen Aufschluss geben sollen, gedenke ich späterhin anzustellen und werde dann Gelegenheit nehmen die Resultate derselben mitzutheilen.

Es sei hier nur der Analyse des Paradichlorbenzols Erwähnung gethan. Dieser Körper schien von vornherein ganz vorzugsweise geeignet, um als Prüfungsmaterial für die Anwendbarkeit des neuen Verfahrens zu dienen. Das Paradichlorbenzol sublimirt unzersetzt, es enthält nahezu 50 Procent Chlor und keinen Sauerstoff.

Die Substanz wurde im Porzellanschiffchen abgewogen und nun im Sauerstoffstrom abdestillirt, wobei ich gerade so verfuhr wie bei der Verbrennung des Naphtalins (S. 19). Es sublimirten zunächst farblose

nadelförmige Kryställchen, welche sich zum Theil an der inneren oberen Wandung der Verbrennungsröhre zwischen a_1 und a_2 ansetzten. Dieselben verflüchtigten sich nach und nach wieder und wurden nun von dem Platin-Asbest in der Nähe von a_2 verdichtet. Nach etwa 15 bis 20 Minuten war Alles aus dem Schiffchen verschwunden. Ich stellte jetzt den einzelnen Brenner für etwa 10 Minuten so, dass e = 1 Cm. (s. Fig. 6 auf Taf. II.) und dann während der folgenden 30 bis 40 Minuten so, dass e = 0. Nach Verlauf dieser Zeit wurde der Brenner nach und nach bis zu den andern Brennern gerückt und schliesslich der Sauerstoff in den Apparaten wieder durch Luft ersetzt und im Luftstrome erkalten lassen. Jede dieser Verbrennungen dauerte $1^1/_2$ bis $1^3/_4$ Stunde. Es wurden folgende Resultate erhalten:

0,2890 G. Paradichlorbenzol lief. 0,5172 G. Kohlens. u. 0,0723 G. Wasser,
0,2172 « « « « 0,3915 « « « 0,0543 « «

Hieraus folgt die procentische Zusammensetzung des Paradichlorbenzols:

	gefunden		berechnet aus der Formel
	I.	II.	$C_6H_4Cl_2$
Kohlenstoff	48,81	49,16	49,01
Wasserstoff	2,78	2,78	2,72
Chlor	—	—	48,27
			100,00.

Es lag nahe mit dem jedesmaligen Ausglühen der Verbrennungsröhre im Wasserstoffstrom eine directe quantitative Chlorbestimmung zu verbinden. Gelang dies, so war man in den Stand gesetzt in einer und derselben Menge Substanz den Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Chlor zu ermitteln. Ich liess deshalb beim Ausglühen der Röhre nach der Beendigung der oben angeführten 2. Analyse des Paradichlorbenzols die im Wasserstoffstrom übergehenden Gase durch einen Will-Varrentrapp'schen Apparat streichen, welcher mit einer Lösung von chemisch reinem Kaliumcarbonat gefüllt war. Die Flüssigkeit wurde nachher in ein Becherglas gebracht, mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitratlösung ausgefällt. Ich erhielt schliesslich 0,4056 Grm. Chlorsilber und 0,0069 Grm. metallisches Silber, woraus zu folgern war, dass 0,2172 Grm. Paradichlorbenzol 0,1027 Grm. Chlor enthalten. Hieraus

ergab sich der Chlorgehalt des Paradichlorbenzols in Procenten zu 47,29, während die Zahl 48,27 dem aus der Formel berechneten Chlorgehalt entspricht.

Sollte es mir späterhin gelingen der beschriebenen Operation die Sicherheit einer Methode zu geben, so werde ich dann darüber berichten.

III. Analyse der Kohlenstoffverbindungen, welche Elemente der Stickstoffgruppe enthalten.

Allmähliche Entwickelung des praktischen Verfahrens.

Bezüglich ihres Verhaltens bei der Oxydation durch Verbrennung, kann man die stickstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen eintheilen in zwei grosse Classen, nämlich:

1) in solche, welche den Stickstoff in directer Verbindung mit Sauerstoff und
2) in solche, welche den Stickstoff als Ammoniakrest enthalten.

Zu der ersteren Classe gehören vor Allem die Nitrokörper, ferner die Aether der salpetrigen und der Salpetersäure u. a. m. Diese Substanzen haben Neigung beim Erhitzen zu detoniren und liefern bei der Verbrennung beträchtliche Mengen braunrother Dämpfe, welche aus Stickstoffoxyden bestehen. Zu der zweiten Classe rechnen wir alle die Verbindungen, welche den Stickstoff in directer Verbindung mit Kohlenstoff und höchstens noch mit Wasserstoff enthalten. Hierher gehören die Amine der Kohlenwasserstoffe, die Säureamide, die Imide, die Nitrile, die Derivate des Harnstoffs, die meisten Cyanverbindungen u. a. m. Diese Substanzen lassen bei der Verbrennung mit Sauerstoff, gerade so wie das Ammoniak, ihren Stickstoff im freien Zustande auftreten, während gleichzeitig nur minimale Mengen von salpetersaurem und salpetrigsaurem Ammoniak entstehen. Demnach war zu erwarten, dass man sich zur Analyse der letzteren Substanzen der unter I beschriebenen Methoden mit Erfolg bedienen könne und diese Erwartung fand sich bis zu einem gewissen Grade durch den Versuch bestätigt, so bei der Analyse der wasserstoffreichen und gleichzeitig sauerstoffarmen Körper dieser Gruppe.

Die Analyse des Harnstoffs hatte z. B. folgende Resultate ergeben:

0,4171 Grm. Harnstoff lief. 0,3071 Grm. Kohlens. u. 0,2576 Grm. Wasser,
0,3100 « « « 0,2279 « « « 0,1872 « «

Hieraus folgt für die procentische Zusammensetzung des Harnstoffs:

	gefunden		berechnet aus der Formel
	I.	II.	$CO(NH_2)_2$
Kohlenstoff	20,08	20,05	20,00
Wasserstoff	6,86	6,71	6,66
Sauerstoff	—	—	26,67
Stickstoff	—	—	46,67
			100,00.

Die Analyse der Amine der Kohlenwasserstoffe und der Säureamide wird sich also voraussichtlich nach demselben Verfahren mit Erfolg ausführen lassen.

Anders indessen gestaltet sich die Sache bei der Analyse wasserstoffarmer Verbindungen der zweiten Classe. Das Platin selbst bewirkt unter den gegebenen Umständen die Bildung von Stickoxyden, wenn Stickstoff im Entstehungszustande auftritt. Es sei hier nur an die oben erwähnte, schon von Humphry Davy gemachte Beobachtung erinnert,*) dass eine erhitzte Platinspirale in einem Gemenge von Sauerstoff und Cyangas heftig erglühte und längere Zeit glühend blieb, während gleichzeitig salpetrige Dämpfe sichtbar wurden.

In der That war die zeitweise Bildung rother Dämpfe während der Verbrennung von Körpern wie Parabansäure, Caffeïn u. a. m. kaum zu vermeiden. Dieselben traten dann deutlich erkennbar in die leere Kugel des Chorcalciumrohres ein und wurden theils hier, theils in dem Liebig-schen Kugelapparat absorbirt. In Folge dessen wurde der aus den Gewichtszunahmen der Absorptionsapparate berechnete Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt der verbrannten Substanz um ein Beträchtliches zu hoch gefunden. Alle Substanzen dieser Art müssen also mit Anwendung derselben Methode, wie die Nitrokörper analysirt werden.

Die rothen Dämpfe, welche bei der Oxydation der Nitrokörper mittelst Sauerstoffs und Platins am ausgezogenen Ende der Verbrennungsröhre austreten, bestehen jedenfalls nur aus Stickstofftetroxyd. Es ist ein Haupterforderniss diese Dämpfe für die Resultate der Analyse unschädlich zu machen. Man erreicht dies entweder durch vollständige Zerlegung derselben in ihre Elemente oder durch vollständiges Zurückhalten derselben in der Verbrennungsröhre mit Hülfe eines geeigneten Absorptionsmittels. Bei Anwendung der Liebig'schen Methode schlägt

*) Siehe S. 4.

man ersteren Weg ein, indem man in der mit Kupferoxyd beschickten Verbrennungsröhre an dem Ende, welches dem gewogenen Chlorcalciumrohr am nächsten steht, eine Rolle von metallischem Kupferblech oder Kupferdrahtnetz vorlegt, welches während der Verbrennung stark zum Glühen erhitzt wird. Die Analysen nach meinem Verfahren müssen aber im Sauerstoffstrom geschehen, das metallische Kupfer würde also in diesem Falle durch den fortwährend darüber streichenden Sauerstoff an seiner Oberfläche sehr bald mit einer Oxydschicht bedeckt werden und daher bedeutend an Wirkungsfähigkeit einbüssen. Andererseits soll die Anwendung einer allzugrossen Hitze vermieden werden, um die Verbrennungsröhre zu schonen. Da mir nun keine Substanz bekannt war, welche unter diesen Umständen die rothen Dämpfe vollständig in ihre Elemente zu zerlegen im Stande wäre, ohne durch freien Sauerstoff selbst oxydirt zu werden, so sann ich auf Mittel und Wege die vollständige Absorption des Stickstofftetroxyds in der Verbrennungsröhre zu ermöglichen, nachdem ich zum Ueberflusse meine Vermuthung, bezüglich der Wirkungsfähigkeit des metallischen Kupfers unter diesen Umständen, durch das Experiment bestätigt gefunden hatte.

Als Absorptionsmittel musste sich in zweckentsprechendster Weise das leicht zersetzbare Hyperoxyd eines schweren Metalls eignen, dessen Oxyd verhältnissmässig beständige Salze bildete. Das Hyperoxyd brauchte den Charakter seiner Sauerstoffatome nur wenig zu ändern um mit Stickstofftetroxyd durch directe Addition salpetersaures Salz zu bilden. Die rothen Dämpfe wurden also voraussichtlich absorbirt, während die gleichzeitig übergehende Kohlensäure ohne Einwirkung blieb. Alle diese Eigenschaften vereinigt in wünschenswerthester Weise das Bleihyperoxyd. Leitet man über diese Substanz einen Strom von Schwefeldioxyd, so entsteht bekanntlich unter Erglühen der Masse Bleisulfat, nach der Gleichung

$$\mathrm{Pb}\Theta_2 + \mathrm{S}\Theta_2 = \mathrm{Pb}{\Theta \atop \Theta}\Big\{\mathrm{S}\Theta_2.$$

Es war also mit Sicherheit zu erwarten, dass Stickstofftetroxyd auf analoge Weise einwirke, denn

$$\mathrm{Pb}{\Theta \atop \Theta} + \mathrm{N}_2\Theta_4 = \mathrm{Pb}{\Theta\,\mathrm{N}\Theta_2 \atop \Theta\,\mathrm{N}\Theta_2}.$$

In der That sah ich mich in meiner Erwartung nicht getäuscht. Da mir aber im Augenblick kein Bleihyperoxyd zur Verfügung stand, so versuchte ich meinen Zweck zunächst durch Anwendung von Mennige zu erreichen.

Zur Verbrennung des Dinitrobenzols, welches hierbei die grössere Menge seines Stickstoffs als Tetroxyd freiwerden lässt, hatte ich mich in Folge dessen einer Verbrennungsröhre bedient, deren Einrichtung aus Fig. 8 auf Taf. II. ersichtlich ist. a_1, a_2 a_3 waren Asbestpfropfen, mit Silberblech umwickelt. Zwischen a_2 und e befand sich der Platin-Asbest, welcher im Ganzen etwa 7 bis 8 Grm. Platinschwarz enthielt. Der Asbestpfropf e, welcher nicht mit Silberblech umwickelt war, trennte den Platin-Asbest von der etwa 15 Grm. Mennige enthaltenden Asbest-Mennige, welche den Raum zwischen e und a_3 ausfüllte. Die Stellung des Verbrennungsofens ist in der Figur angedeutet. Die Röhre war von aussen zwischen a_3 und e, ebenso wie zwischen e und C, drei bis vierfach mit Messingdrahtnetz umwickelt und wurde hier während der eigentlichen Verbrennung nicht erhitzt. Erst am Ende des Versuchs trieb ich mit Hülfe einer kleinen Flamme das entstandene Wasser, welches zum grossen Theil zwischen a_3 und e im Innern der Verbrennungsröhre zurückgehalten worden war, nach dem Chlorcalciumrohr. Das Verfahren während der Verbrennung unterschied sich im Uebrigen in keiner Weise von dem für die Analyse der halogenhaltigen Substanzen angegebenen (s. S. 23). Ein Auftreten rother Dämpfe in der leeren Kugel des Chlorcalciumrohrs war dabei nicht bemerkt worden.

Die Verbrennung ergab folgendes Resultat:

0,2649 G. Dinitrobenzol lief. 0,3862 G. Kohlensäure u. 0,0477 G. Wasser.

Berechnete man hieraus die procentische Zusammensetzung des Dinitrobenzols, so wurden für den Kohlenstoff und Wasserstoffgehalt dieser Substanz viel zu niedrige Zahlen erhalten. Es lag die Vermuthung nahe, dass die Mennige noch etwas Wasser und Kohlensäure, letztere in Form von Bleicarbonat zurückgehalten habe. Ich setzte deshalb die Apparate nochmals zusammen, schob den Kasten mit den 3 Brennern bis a_3 vor und erhitzte nun im Luftstrome mittelst der drei Flämmchen die Stelle der Röhre, welche die Mennige enthielt. Es wurden keine rothen Dämpfe im Chlorcalciumrohr sichtbar und als ich nach dem Erkalten die Absorptionsapparate wegnahm und ihr Gewicht ermittelte ergab es sich, dass das Gewicht des Chlorcalciumrohres noch um 0,0106 Grm. und das des Kaliapparats um 0,0287 Grm. zugenommen hatte. Diese Zahlen zu den entsprechenden obigen Zahlen addirt, führten zu dem folgenden Resultat:

0,2649 G. Dinitrobenzol lief. 0,4149 G. Kohlensäure u. 0,0583 G. Wasser und hieraus folgte für die procentische Zusammensetzung des Dinitrobenzols:

	gefunden	berechnet aus der Formel $C_6 H_4 (NO_2)_2$
Kohlenstoff	42,71	42,86
Wassersoff	2,43	2,38
Stickstoff	—	16,67
Sauerstoff	—	38,09
		100,00,

welche Zahlen den richtigen schon sehr nahe kommen.

Um eine annähernde Schätzung der Absorptionsfähigkeit der Mennige, sowie der Menge Stickstofftetroxyd zu gestatten, welche bei der Verbrennung des Dinitrobenzols frei geworden, wurde sofort nach dem soeben beschriebenen Versuch die Stelle der Röhre, wo sich die Mennige befand, sehr stark erhitzt und die im Luftstrom übergehenden braunrothen Dämpfe in einem gewogenen Kaliapparat absorbirt. Der letztere hatte schliesslich um 0,0547 Grm. an Gewicht zugenommen, es war also während der Verbrennung etwa ein Drittel alles in dem Dinitrobenzol enthaltenen Stickstoffs als Tetroxyd aufgetreten.

Der Umstand, dass die Mennige leicht merkbare Mengen Kohlensäure zurückhalten kann, bestimmte mich meinem ursprünglichen Plane gemäss Bleihyperoxyd statt der ersteren Substanz anzuwenden. Dasselbe war mittlerweile durch Behandeln von Mennige mit Salpetersäure, öfteres Auswaschen des Niederschlags und Trocknen desselben im Dampfbade dargestellt worden. Die schematische Einrichtung der Verbrennungsröhre war genau dieselbe wie die in Fig. 8 auf Taf. II. erläuterte. Der Raum zwischen e und a_3 enthielt jedoch statt Mennige etwa 20 Grm. Bleihyperoxyd, welches theils in Gestalt kleiner Stückchen theils in Pulverform die Röhre über ihren ganzen Querschnitt ausfüllte. Die Verbrennungsröhre wurde im Luftstrome gut ausgetrocknet, wobei ich die Stelle zwischen e und a_3 von e ausgehend, nach a_3 fortschreitend durch ein kleines etwa 4 Cm. hohes Flämmchen erhitzte. Nun wurden in ganz derselben Weise wie oben beschrieben zwei Verbrennungen von Dinitrobenzol, direct auf einander folgend ausgeführt. Durch einigermaassen vorsichtiges Erhitzen der Substanz waren Detonationen im Innern der Röhre vermieden worden. Sobald die eigentliche Verbrennung zu Ende, begann ich von e ausgehend durch ein 4 Cm. hohes Flämmchen das Bleihyperoxyd zu erhitzen und schob den Brenner allmählich weiter bis er bei a_3 stand. Hierbei wurden anfangs beträchtliche Mengen Kohlensäure entwickelt, was vermuthen liess, dass das Bleihyperoxyd noch kleine Mengen Bleioxyd enthalten habe, welches, durch einen Theil der während der Ver-

brennung darüber streichenden Kohlensäure in Carbonat übergeführt, nun wieder zersetzt wurde.

Die zwei Analysen des Dinitrobenzols, von welchen jede zu ihrer Ausführung etwa $1^3/_4$ Stunden Zeit in Anspruch nahm, führten zu folgenden Zahlen:

0,2069 G. Dinitrobenzol lief. 0,3275 G. Kohlensäure u. 0,0403 G. Wasser,
0,2116 « « « 0,3326 « « « 0,0442 « «

Hieraus folgt für die procentische Zusammensetzung dieser Substanz:

	gefunden		berechnet aus der Formel
	I.	II.	$C_6 H_4 (NO_2)_2$
Kohlenstoff	43,08	42,87	42,86
Wasserstoff	2,16	2,32	2,38
Sauerstoff	—	—	38,09
Stickstoff	—	—	16,67
			100,00.

Mit Anwendung derselben Verbrennungsröhre versuchte ich nun das von Herrn Dr. Schulz zuerst dargestellte Dinitrotrichlortoluol*) zu analysiren. Das bei der Verbrennung freiwerdende Chlor sollte von dem Bleihyperoxyd zurückgehalten werden. Jedoch hierbei musste ich wieder erfahren, dass chlorhaltige Substanzen lange nicht so energisch durch Platin und Sauerstoff allein zersetzt werden, als bei gleichzeitiger Gegenwart von metallischem Silber, denn als ich am Schlusse der Verbrennung das Bleihyperoxyd erwärmte, trat an der ausgezogenen Spitze der Verbrennungsröhre ein Sublimat von unzersetzter Substanz auf, dessen Gewichtsmenge dem Augenschein nach allerdings zu unbedeutend war, um die beträchtliche Abweichung des aus den folgenden Zahlen abgeleiteten Kohlenstoffgehalts der Substanz von dem aus der Formel berechneten erklären zu können.

0,2874 Grm. Dinitrotrichlortoluol lieferten nämlich 0,2637 Grm. Kohlensäure und 0,0262 Grm. Wasser. Hieraus folgt für den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt der verbrannten Substanz in hundert Theilen:

	gefunden;	berechnet aus der Formel $C_6 . (NO_2)_2 Cl_3 . CH_3$
Kohlenstoff	25,00	29,42
Wasserstoff	1,01	1,02.

Dieser Ausfall an Kohlenstoff, beziehungsweise Kohlensäure, musste seine wesentliche Ursache darin haben, dass beim Erhitzen des Bleihyper-

*) Siehe dessen Inaugural-Dissertation Tübingen 1877 S. 29; auch Liebig's Annalen 187, 280.

oxyds nicht vermieden werden konnte, einen Theil desselben zu Oxyd zu reduciren und dass ferner das auf die oben angegebene Weise bereitete Bleihyperoxyd von vornherein merkbare Mengen Bleioxyd enthielt. Wurde dasselbe nun vor der Verbrennung oder am Schlusse derselben im Luftstrome erhitzt, so war es immer eine schwierige Sache eine Temperatur hervorzubringen, welche das Bleicarbonat zersetzte, ohne das Hyperoxyd in Oxyd zu verwandeln. Es musste also bei dem vorigen Versuch Kohlensäure als Bleicarbonat in der Verbrennungsröhre zurückgeblieben sein und daher der zu niedrig gefundene Kohlenstoffgehalt.

Um mir zunächst über diesen Punkt noch nähere Aufklärung zu verschaffen, habe ich die folgenden Versuche angestellt.

Die dabei angewandte Verbrennungsröhre unterschied sich bezüglich ihrer Einrichtung nur wenig von der in Fig. 8 auf Taf. II. dargestellten. Sie enthielt jedoch in dem Raume zwischen e und a_3 nur 5 Grm. Bleihyperoxyd, welches mit Asbest gemischt, die Röhre über ihren ganzen Querschnitt ausfüllte. Zwischen e und a_2 befanden sich neben dem Platinasbest noch 20 Grm. Silberdraht in derselben Weise in der Röhre vertheilt, wie in der zur Analyse chlorhaltiger Substanzen dienenden Verbrennungsröhre. Der Theil e a_3 war wie oben mit dreifachem Drahtnetz umwickelt und lag in einem oben offenen eisernen Kästchen, welches an den Verbrennungsofen angeschraubt werden konnte. (Fig. 9 auf Taf. II.) Auf dem Boden desselben lagen 3 bis 4 Stückchen Drahtnetz von der gleichen Grösse wie der Boden, darüber die Verbrennungsröhre und die letztere wurde nun noch durch 3 ebensolche Drahtnetze bedeckt. Diese Vorrichtung gestattete durch eine untergestellte vollbrennende Flamme die Röhre an der Stelle, wo sich das Hyperoxyd befand, auf eine gleichförmige Temperatur von 150 bis 180° C. zu bringen. Bei dieser Temperatur wurde das Bleihyperoxyd noch nicht zersetzt, dagegen das während der Verbrennung daselbst condensirte Wasser verflüchtigt.

Nachdem ich die Röhre zuvor im starken Luftstrome während einer Stunde erhitzt hatte, wobei auch der Brenner c Fig. 12 Taf. II. angezündet worden war, liess ich im Luftstrome erkalten und führte zunächst auf ganz analoge Weise wie oben eine Verbrennung von Dinitrobenzol aus. Der Brenner c wurde erst dann angesteckt als die eigentliche Verbrennung zu Ende war.

0,2125 Grm. Dinitrobenzol lieferten 0,2912 Grm. Kohlensäure und 0,0440 Grm. Wasser.

Hieraus folgt in Procenten:

	gefunden	berechnet aus der Formel $C_6 H_4 (NO_2)_2$
Kohlenstoff	37,37	42,86
Wasserstoff	2,30	2,38.

Die Verbrennung hatte 1¾ Stunde gedauert und war ganz regelmässig, ohne dass Verpuffungen stattgefunden hätten, vor sich gegangen. Für die vollständig erzielte Zersetzung der Substanz zeugte ausserdem die Genauigkeit der Wasserstoffbestimmung. Der zu niedrig gefundene Kohlenstoffgehalt des Dinitrobenzols war also nur dadurch zu erklären, dass das Bleihyperoxyd noch Oxyd enthalten, welch' letzteres während der Verbrennung Kohlensäure absorbirt hatte und dass das entstandene Bleicarbonat durch die am Schlusse des Versuchs vorgenommene Erhitzung des Luftbades nicht zersetzt worden war.

Offenbar wurde diese Fehlerquelle am gründlichsten eliminirt, wenn man vor Anwendung des Bleihyperoxyds alles darin noch enthaltene Oxyd in Carbonat überführte und deshalb erhitzte ich nun die Verbrennungsröhre, welche zu dem vorigen Versuch gedient hatte, in derselben Weise wie beim Austrocknen im Luftstrom, während einer Stunde in einem starken Strom von trockenem Kohlensäuregas. Um sämmtliche freie Kohlensäure wieder vollständig aus der Röhre zu vertreiben, leitete ich hierauf während einer halben Stunde einen sehr raschen trockenen Luftstrom durch die Röhre und liess in demselben erkalten.

Nun verbrannte ich in dieser Röhre wieder Dinitrobenzol ganz in derselben Weise wie im vorigen Versuche und erhielt folgendes Resultat: 0,2183 G. Dinitrobenzol lief. 0,3403 G. Kohlensäure u. 0,0452 G. Wasser.

Hieraus folgte die procentische Zusammensetzung dieser Substanz:

	gefunden	berechnet aus der Formel $C_6 H_4 (NO_2)_2$
Kohlenstoff	42,51	42,86
Wasserstoff	2,30	2,38
Stickstoff	—	16,67
Sauerstoff	—	38,09
		100,00.

Meine oben ausgesprochene Vermuthung fand sich also bestätigt. Gleichzeitig führten die beiden letzten Versuche zu der Aufstellung einer ebenso einfach ausführbaren als genaue Resultate liefernden Methode der Analyse der stickstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen.

Bei der Anwendung des Bleihyperoxyds darf man nicht ausser Acht lassen, dass dasselbe eine ziemlich hygroskopische Substanz ist, welche

einmal absorbirtes Wasser nur sehr schwer wieder entweichen lässt. Hierauf sollte ich gelegentlich der Anstellung der folgenden Versuche aufmerksam werden.

Nachdem die zu den vorigen Verbrennungen verwandte Röhre wohlverstopft während 9 Tagen unbenutzt geblieben, wurde dieselbe wie oben während 20 Minuten im Luftstrome erhitzt und erkalten lassen. Dann wurde darin eine Verbrennung des Allylsenföls vorgenommen.

0,2181 Grm. Allylsenföl lieferten 0,3892 Grm. Kohlensäure und 0,1065 Grm. Wasser. Hieraus folgt für den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt des Senföls in hundert Theilen:

	gefunden	berechnet aus der Formel $C_3\,H_5\,CNS$
Kohlenstoff	48,67	48,49
Wasserstoff	5,42	5,05.

Am folgenden Tage wurde in derselben Röhre, nachdem sie wieder während 20 Minuten im Luftstrom erhitzt worden war, eine Verbrennung von Dinitrotrichlortoluol ausgeführt.

0,2907 Grm. Dinitrotrichlortoluol lieferten 0,3188 Grm. Kohlensäure und 0,0423 Grm. Wasser. Hieraus folgte der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt dieser Substanz in Procenten:

	gefunden	berechnet aus der Formel $C_6\,(NO_2)_2\,Cl_3\,.\,CH_3$
Kohlenstoff	29,91	29,43
Wasserstoff	1,65	1,02.

Dieses Resultat liess vermuthen, dass das Bleihyperoxyd nicht mehr genügend frische Oberfläche darbot, um die Stickstofftetroxyddämpfe vollständig zu absorbiren. Ein Theil der letzteren war offenbar in die Absorptionsapparate übergegangen, daher der zu hoch gefundene Kohlenstoffgehalt und zum Theil wenigstens der ebenfalls bedeutend zu hohe Wasserstoffgehalt.

Ich richtete deshalb, nachdem das Silber zuvor im Wasserstoffstrome reducirt worden war, eine neue Verbrennungsröhre, welche sich von der vorigen nur dadurch unterschied, dass sie statt 5 Grm. etwa 8 Grm. Bleihyperoxyd enthielt und dass sich bei a_{ii} ein mit dünnem Platinblech umwickelter Asbestpfropfen (s. Fig. 10 Taf. II) befand, welcher verhindern sollte, dass bei dem Einfüllen der Platinmischung in die Verbrennungsröhre der Hyperoxyd-Asbest zu sehr zusammengepresst wurde. Dieser Stopfen hatte eine solche Lage, dass der Hyperoxyd-Asbest in lockerem Zustande die Verbrennungsröhre über ihren ganzen Querschnitt ausfüllte.



Das Bleihyperoxyd wurde nun wie oben angegeben mit Kohlensäure gesättigt,

worauf ich die zurückgebliebene Kohlensäure durch längeres Erhitzen der Röhre und schliessliches Erkaltenlassen im Luftstrom wieder durch atmosphärische Luft ersetzte. Nachdem die Verbrennungsröhre wohlverstopft über Nacht aufbewahrt worden, wurde in derselben eine Verbrennung von Dinitrotrichlortoluol vorgenommen, ohne indessen die Röhre vorher nochmals im trockenen Luftstrom erhitzt zu haben.

0,2273 Grm. Dinitrotrichlortoluol lieferten 0,2446 Grm. Kohlensäure und 0,0398 Grm. Wasser. Berechnete man hieraus den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt der Substanz in hundert Theilen, so folgte:

	gefunden	berechnet aus der Formel $Є_6 (NΘ_2)_2 Cl_3 . ЄH_3$
Kohlenstoff	29,35	29,43
Wasserstoff	1,94	1,02.

Das Bleihyperoxyd musste also während kaum 16 Stunden fast 0,0200 Grm. Wasser angezogen haben, denn nur dadurch lässt sich erklären, dass der Wasserstoffgehalt so bedeutend zu hoch gefunden wurde.

Am folgenden Tage verbrannte ich in derselben Röhre, nachdem dieselbe während $^1/_2$ Stunde im trockenen Luftstrom erhitzt worden war, nochmals Dinitrotrichlortoluol:

0,2127 G. Dinitrotrichlortoluol lief. 0,2291 G. Kohlens. u. 0,0197 G. Wasser.

Der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt der Substanz ergiebt sich also in Procenten:

	gefunden	berechnet aus der Formel $Є_6 Cl_3 (NΘ_2)_2 . ЄH_3$
Kohlenstoff	29,37	29,42
Wasserstoff	1,03	1,02

und hier kommen die aus den Resultaten der Analyse abgeleiteten Zahlen den aus der Formel der Substanz berechneten äusserst nahe.

Aus den Ergebnissen der letzten Versuche ging hervor, dass es nicht genügte eine frisch hergerichtete oder eine längere Zeit unbenutzt gebliebene Verbrennungsröhre vor dem Gebrauch während 15 bis 20 Minuten im trockenen Luftstrom zu erhitzen, da hierbei das darin enthaltene Bleihyperoxyd die einmal angezogene Feuchtigkeit lange nicht vollständig wieder frei werden liess, sondern noch in der zweiten darin vorgenommenen Verbrennung durch allmähliche Wasserabgabe auf den schliesslich gefundenen Wasserstoffgehalt der organischen Substanz bedeutenden Einfluss übte. War die Röhre dagegen einmal gründlich ausgetrocknet, so brauchte dieselbe wenn sie kurze Zeit darauf benutzt werden sollte, nur eine halbe Stunde lang in einem raschen trockenen Luftstrom

auf die oben beschriebene Weise erhitzt zu werden, um bei Anstellun der Analyse zu Resultaten zu führen, welche einen hohen Grad von Ge nauigkeit erreichten. Das während der Verbrennung von dem, durc die strahlende Wärme des Ofens nur wenig erwärmten Bleihyperoxy absorbirte Wasser wird von demselben schliesslich bei Erhitzung de Luftbads wieder vollständig in Freiheit gesetzt.

Praktisches Verfahren bei der Verbrennung der Kohlenstoffverbindungen, welche Elemente der Stick stoffgruppe enthalten.

Die Analyse der Amine der Kohlenwasserstoffe, sowie die viele anderer Amidoverbindungen wird man nach dem unter Ia oder Ib be schriebenen Verfahren mit Erfolg ausführen können. Alle andere stickstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen, bei welchen die erwähnt Methode zu unbrauchbaren Resultaten führt, müssen folgendermaasse analysirt werden.

Man bedient sich dabei einer Verbrennungsröhre von etwa 60 Cm Länge, (Fig. 10 Taf. II.) in welche zunächst mit Hülfe eines langen Glasstal der mit Platinblech umwickelte Asbestpfropf a_3 an seine richtige Stell gebracht wird. Dann füllt man einige Stückchen reinen Asbest nac und presst dieselben mit dem Glasstabe etwas zusammen. Man schütte hierauf körniges Bleihyperoxyd in die Röhre so lange bis dasselbe ein Schicht von etwa 5 Cm. ausmacht. Hierzu bedarf man gewöhnlic 18 bis 20 Grm. dieser Substanz.

Das Bleihyperoxyd wird in zweckentsprechendem Zustande erhalten wenn man Mennige mehrmals mit Salpetersäure auskocht, den Nieder schlag wiederholt mit heissem Wasser durch Decantation auswäscht, ih hierauf in eine Porzellanschale bringt und auf dem Wasserbade eintrockne Die kuchenförmige Masse wird in einem kleinen Porzellanmörser i kleine Stückchen zerschlagen. Mit Hülfe eines Drahtnetzes, desse Maschen etwa 2mm Seite haben, entfernt man hiervon das gleichzeiti erhaltene feine Pulver und die kleineren Partikelchen und schliesslic durch ein Drahtnetz mit weiteren Maschen die gröberen Stücke. Wa durch letzteres Sieb hindurchfällt stellt eine grobkörnige Masse dar un wird zur Beschickung der Verbrennungsröhre verwandt.

Die Verbrennungsröhre wird von den an der inneren Wandung i dem oberen Theil derselben haften gebliebenen Bleihyperoxydstäubche dadurch gereinigt, dass man ein Stückchen Filtrirpapier an einer Schnu

befestigt, mit dem Glasstabe bis fast zu der Bleihyperoxydschicht hinunterführt und nun wieder herauszieht. Wird diese Operation unter jedesmaliger Erneuerung des Papiers mehrere Male wiederholt, so erhält man die innere Wandung der Röhre zwischen a_0 und B vollständig rein und blank. Nun giebt man wieder etwas reinen Asbest nach und bringt den mit a_0 bezeichneten Asbestpfropf, der mit Platinblech umwickelt ist, an die richtige Stelle. Der Raum zwischen a_0 und a_2 wird von Platin-Asbest, der etwa 8 Grm. Platinschwarz enthält, in der üblichen Weise ausgefüllt. Die Röhre ist von aussen zwischen C und a_3 mit 3fachem Messingdrahtnetz umwickelt, der übrige Theil der Röhre liegt nur in einer Rinne von doppeltem Drahtnetz. Alles Uebrige ist aus der Fig. 10 auf Taf. II. (s. auch Fig. 11 u. 12 auf Taf. II.) klar. Ich habe hier den neuen Verbrennungsofen dargestellt, da derselbe von nun an den ursprünglichen vollständig verdrängt hat. Die Construction des kleinen Luftbads, sowie die Art seiner Befestigung erhellt aus Fig. 11 u. 12 auf Taf. II.

Eine Verbrennungsröhre von der beschriebenen Einrichtung wird man jedenfalls zehn- bis zwölfmal hintereinander benutzen können, ohne dabei Gefahr zu laufen, dass während der Verbrennung ein Theil der Stickstofftetroxyddämpfe unabsorbirt am ausgezogenen Ende der Röhre austrete, da, wie oben erwähnt, die Erfahrung ergeben hatte, dass 5 Grm. Hyperoxyd bei 4 auf einander folgenden Verbrennungen seinen Zweck vollständig erfüllte. Die Leistungsfähigkeit der in Fig. 10 dargestellten Verbrennungsröhre direct durch das Experiment zu ermitteln, werde ich späterhin Gelegenheit nehmen.

Mancher Chemiker wird es vorziehen die zur Analyse der Nitrokörper dienende Verbrennungsröhre bei A nicht zu einer Spitze auszuziehen, sondern sie auch hier mit Hülfe eines Kautschukstopfens, in welchen das Zuleitungsrohr des Chlorcalciumapparats eingepasst wird, zu verschliessen. Hierdurch wird man in den Stand gesetzt sein das Bleihyperoxyd jeder Zeit zu erneuern, ohne die Verbrennungsröhre zerbrechen zu müssen. Gegen diese veränderte Einrichtung lässt sich jedoch Vieles einwenden; zunächst ist das Anpassen des Chlorcalciumrohrs und das luftdichte Verschliessen der Röhre bei A eine unbequeme Arbeit. Das Bleihyperoxyd wird hierbei leicht Feuchtigkeit anziehen und der hygroskopische Kautschukstopfen, welcher sich vor und während der Verbrennung unter ganz verschiedenen Bedingungen befindet, wird in der Wärme von seiner Feuchtigkeit abgeben, was die Genauigkeit der Wasserstoffbestimmungen beeinträchtigen muss. Bei der von mir befolgten Verbindungsweise der

Chlorcalciumrohrs mit der Verbrennungsröhre kommen die trockenen Gase kaum mit einer Kautschukfläche in Berührung, da die Mündungen des Chlorcalciumrohrs und der Verbrennungsröhre sich direct aneinander anschliessen. Ich behalte deshalb diese Verbindungsweise selbst bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen bei und ziehe es vor, im Interesse der Genauigkeit der zu erzielenden Resultate, die Verbrennungsröhre nach 10- bis 12maligem Gebrauche mit einer neuen zu vertauschen.

Eine frisch hergerichtete Verbrennungsröhre muss vor der Benutzung gut ausgetrocknet und das darin befindliche Bleihyperoxyd, welches wie oben nachgewiesen stets noch kleine Mengen Bleioxyd enthält, mit Kohlensäure gesättigt werden. Man bringt deshalb die Verbrennungsröhre im Ofen in die richtige Lage (s. Fig. 12 Taf. II.), zündet sämmtliche Brenner an, einschliesslich des unter dem kleinen Luftbade stehenden, und leitet nun während $^3/_4$ Stunde einen starken Kohlensäurestrom durch die Röhre. In derselben Weise wird hierauf im starken Luftstrome erhitzt und in demselben erkalten lassen. Die Verbrennungsröhre ist nun im geeigneten Zustande um eine Verbrennung darin vorzunehmen. Vor dem jedesmaligen Gebrauche, selbst wenn die Röhre wohlverstopft nur kurze Zeit unbenutzt gelegen, muss man immer wieder im starken Luftstrome während einer halben Stunde erhitzen. Die strenge Beobachtung dieser Vorsichtsmaassregel ist unbedingt erforderlich, wenn genaue Wasserstoffbestimmungen erzielt werden sollen.

Das Verfahren während der Verbrennung ist kaum verschieden von dem unter II für die halogenhaltigen Substanzen angegebenen. Der Brenner b, sowie der einzelne Brenner c unter dem kleinen Luftbade, wird erst am Ende der eigentlichen Verbrennung angezündet, während man gleichzeitig den Sauerstoff in den Apparaten wieder durch Luft ersetzt. Es wird dadurch der Theil der Verbrennungsröhre, wo sich das Bleihyperoxyd befindet, auf eine Temperatur von 180 bis 200° C. gebracht. Das Bleihyperoxyd gibt unter diesen Umständen das während der Verbrennung condensirte Wasser vollständig wieder ab, dasselbe erscheint an der ausgezogenen Spitze der Verbrennungsröhre und wird von dem trockenen Luftstrom allmählich nach dem Chlorcalciumrohr geschafft.

Bei derselben Temperatur erleidet das in dem Bleihyperoxyd enthaltene Bleinitrat und Carbonat keine Veränderung. Im Uebrigen ist das Verfahren ganz dasselbe wie das bei der Analyse der halogenhaltigen Körper befolgte.

Es bedarf wohl kaum des besonderen experimentellen Beweises, dass

Substanzen, welche andere Elemente der Stickstoffgruppe so z. B. Phosphor, Arsen oder Antimon enthalten, in gleicher Weise nach dem soeben beschriebenen Verfahren analysirt werden können.

IV. Analyse der Kohlenstoffverbindungen, welche Elemente der Schwefelgruppe enthalten.

Praktisches Verfahren.

Die Substanzen, welche Elemente der Schwefelgruppe enthalten, setzen bei der Verbrennung diese Elemente als Dioxyde in Freiheit, welch' letztere in Berührung mit Platin im Sauerstoffstrom, wenn nicht vollständig, so doch theilweise in Trioxyd übergeführt werden. Bei der Verbrennungsanalyse dieser Körper bedient man sich deshalb wie bei der Analyse der stickstoffhaltigen Substanzen mit Erfolg einer Verbrennungsröhre, deren Einrichtung aus Fig. 10 auf Taf. II ersichtlich ist, und verfährt genau so wie dort angegeben. Zur Bestätigung könnten hier die Resultate einer Verbrennung des Allylsenföls angeführt werden; da diese Substanz jedoch zu den unter V zu besprechenden zählt, so mag der Hinweis hierauf genügen.

V. Analyse der Kohlenstoffverbindungen, welche Elemente verschiedener Gruppen enthalten.

1) Praktisches Verfahren bei der Analyse der Substanzen, welche gleichzeitig Elemente der Stickstoffgruppe und Schwefelgruppe enthalten. Diese Körper lassen sich offenbar in derselben Weise analysiren wie die Nitrokörper. Man bedient sich dabei der in Fig. 10 auf Taf. II erläuterten Verbrennungsröhre. Als Beispiel möge eine Analyse des Allylsenföls dienen:

0,2084 Grm. Allylsenföl lieferten 0,3679 Grm. Kohlensäure und 0,0918 Grm. Wasser.

Hieraus folgt für die procentische Zusammensetzung dieser Substanz:

	gefunden	berechnet aus der Formel C_3H_5CNS
Kohlenstoff	48,15	48,49
Wasserstoff	4,89	5,05
Stickstoff	—	14,14
Schwefel	—	32,32
		100,00.



2) Praktisches Verfahren bei der Analyse der Substanzen, welche gleichzeitig Halogene und Elemente der Stickstoffgruppe enthalten. Hierbei bedient man sich derselben Verbrennungsröhre wie bei der Analyse der Nitrokörper (Fig. 10 auf Taf. II), nur enthält dieselbe zwischen a_0 und a_3 neben Platin-Asbest, gerade so wie die gelegentlich der Verbrennung der halogenhaltigen Substanzen beschriebene Röhre s. S. 23, etwa 30 Grm. Silberdraht. Dem Pfropf a_2 wird man in diesem Falle eine solche Form geben, dass er nur ganz lose in der Verbrennungsröhre liegt oder an demselben einen langen Platindraht befestigen, welcher das Herausziehen des Pfropfs ermöglicht. Bietet dann das Silber durch das auf demselben entstandene Haloid keine hinreichend grosse metallische Oberfläche mehr um die ganze Menge des bei der Verbrennung halogenhaltiger Substanzen frei werdenden Chlors, Broms oder Jods an sich zu reissen, so nimmt man den Pfropf a_2 und dann die Mischung mit dem Silber aus der Verbrennungsröhre heraus, bringt sie in eine andere Röhre und reducirt nun das Silber durch Ausglühen im Wasserstoffstrom, wobei man in derselben Weise verfährt wie unter II. S. 23 angegeben ist. Schliesslich wird das Silber mit dem Platinasbest und der Pfropf a_2 wieder in die Verbrennungsröhre gebracht, worauf dieselbe, nach dem gründlichen Austrocknen ihres Inhalts, sich wieder in dem geeigneten Zustand befindet um zu weiteren Analysen einer gleichzeitig Halogene und Elemente der Stickstoffgruppe enthaltenden Substanz zu dienen.

Bei der Verbrennung des Dinitrotrichlortoluols fanden häufig Verpuffungen im Innern der Röhre statt. Trotzdem ergab die Analyse Resultate, welche an Genauigkeit nichts zu wünschen übrig liessen.

0,2127 Grm. Dinitrotrichlortoluol lieferten 0,2291 Grm. Kohlensäure und 0,0197 Grm. Wasser.

Hieraus folgte für die procentische Zusammensetzung dieser Substanz:

	gefunden	berechnet aus der Formel $Є_6 (NΘ_2)_2 Cl_3 . ЄH_3$
Kohlenstoff	29,37	29,42
Wasserstoff	1,03	1,02
Chlor	—	37,31
Stickstoff	—	9,82
Sauerstoff	—	22,43
		100,00.

3) Praktisches Verfahren bei der Analyse der Substanzen, welche gleichzeitig Halogene und Elemente

der Schwefelgruppe enthalten. Es ist dasselbe wie das unter V. 2) beschriebene.

4) Praktisches Verfahren bei der Analyse der Substanzen, welche gleichzeitig Elemente der drei verschiedenen Gruppen enthalten. Die Verbrennung dieser Körper, von denen nur sehr wenige existiren, geschieht in derselben Weise wie unter V. 2) beschrieben.

Vorzüge des neuen Verfahrens vor dem allgemein gebräuchlichen.

«In der Natur des menschlichen Geistes liegt an und für sich das Streben nach Vervollkommung; daher die Bemühungen, das Vorhandene zu verbessern und neue Wege zu finden ein vorgesetztes Ziel zu erreichen. Man begeht hier meistens einen ganz allgemeinen Fehler, nämlich man versäumt, die Brauchbarkeit der bekannten Mittel auf die Probe zu stellen oder sich damit bekannt zu machen; man weicht von vorn herein von dem gewöhnlichen Wege ab und wenn die Bemühungen mit Erfolg gekrönt sind, so übersieht die Befriedigung des Erfindungsgeistes die Umwege und die Schwierigkeiten, welche zu überwinden waren und denen man auf dem gebahnten Wege nicht begegnet wäre.» *)

Eingedenk dieses so treffenden Ausspruchs unseres grossen Chemikers und weil ich selbst in gewisser Beziehung dagegen gesündigt hatte, glaubte ich durch directe vergleichende Versuche die Vorzüge meines Verfahrens vor dem allgemein gebräuchlichen nachweisen zu müssen. Da mir aber wie gesagt die nöthige Geschicklichkeit und Erfahrung beim Arbeiten nach der üblichen Methode abging, um durch ungenaue Resultate die Mängel der letzteren erkennen zu lassen, so habe ich vorgezogen die Güte befreundeter Fachgenossen, welche in diesen Arbeiten ganz vorzugsweise bewandert waren, in Anspruch zu nehmen. Wenn dann ein und dieselbe Substanz nach beiden Verfahren analysirt und die erhaltenen Resultate, sowie die sonstigen Umstände mit einander verglichen wurden, so mussten die etwaigen Vorzüge des neuen Verfahrens in überzeugendster Weise hervortreten.

In der Erreichung dieses Ziels wurde ich wesentlich gefördert durch die Freundlichkeit der Herren Dr. Schulz und Dr. Beck, welche

---

*) Anl. zur Anal. organ. Körper von J. Liebig S. 6, (Braunschweig 1837).

mir nicht allein ihre Substanzen zur Verfügung stellten, sondern auch die gelegentlich der Ausarbeitung ihrer Inaugural-Dissertationen bei der Analyse dieser Körper erhaltenen quantitativen Resultate. Mit ihrer Einwilligung werden die letzteren hier mitgetheilt und ergreife ich mit Freuden die Gelegenheit, den beiden Herren an dieser Stelle nochmals meinen verbindlichsten Dank für ihr freundliches Entgegenkommen auszusprechen.

Herr Dr. Schulz hatte die von ihm zuerst dargestellte γ Dichlorbenzoësäure *) nach dem Verfahren mit Kupferoxyd analysirt und dabei folgende Resultate erhalten:

0,2846 Grm. γ Dichlorbenzoësäure lieferten 0,4638 Grm. Kohlensäure und 0,0590 Grm. Wasser, während eine Analyse desselben Körpers nach meinem Verfahren folgendes ergab:

0,3060 Grm. γ Dichlorbenzoësäure lieferten 0,4989 Grm. Kohlensäure und 0,0658 Grm. Wasser.

Herr Dr. Schulz hatte zur Ausführung seiner Analyse volle 3 Stunden gebraucht, ich zu der meinigen $2^1/_2$ Stunde.

Aus den erhaltenen Daten findet man die Zusammensetzung der γ Dichlorbenzoësäure in Procenten.

	Nach der Methode mit Kupferoxyd	mit Platin	berechnet aus der Formel $C_6H_3Cl_2 . COOH$
Kohlenstoff	44,43	44,46	44,00
Wasserstoff	2,34	2,39	2,10
Sauerstoff	—	—	16,76
Chlor	—	—	37,14
			100,00.

Die Uebereinstimmung der so nach verschiedenen Methoden erhaltenen Resultate spricht für beide Methoden. Es ist hier nur noch hinzuzufügen, dass die Verbrennung der γ Dichlorbenzoësäure eine der ersten war, welche ich überhaupt mit chlorhaltigen Substanzen angestellt hatte, und dass deshalb einerseits die Genauigkeit der Resultate zu wünschen übrig liess, während die Ausführung der Verbrennung andererseits eine verhältnissmässig lange Zeit in Anspruch nahm.

Die Analyse des gleichfalls von ihm zuerst erhaltenen Dinitrotrichlortoluols **) hatte Herrn Dr. Schulz zu den folgenden Resultaten geführt.

*) s. dessen Inaugural-Dissertation Tübingen 1877 S. 17 bis 22, auch Liebig's Annalen **187**, 271.

) s. dessen Inaugural-Dissertation Tübingen 1877 S. 29, auch Liebig's Annalen **187, 280.

0,3306 Grm. Dinitrotrichlortoluol lieferten 0,3601 Kohlensäure und 0,0414 Grm. Wasser.

Nach dem neuen Verfahren analysirt lieferten 0,2127 Grm. Substanz 0,2291 Grm. Kohlensäure und 0,0197 Grm. Wasser.

Es folgte also für die procentische Zusammensetzung des Dinitrotrichlortoluols:

	Nach der Methode mit Kupferoxyd	mit Platin	berechnet aus der Formel $C_6 (NO_2)_2 Cl_3 . CH_3$
Kohlenstoff	29,68	29,37	29,42
Wasserstoff	1,38	1,03	1,02
Chlor	—	—	37,31
Stickstoff	—	—	9,82
Sauerstoff	—	—	22,43
			100,00.

Die nach dem neuen Verfahren erhaltenen Zahlen kommen den aus der Formel berechneten viel näher, wie die nach dem üblichen Verfahren ermittelten. Die Ausführung meiner Verbrennung hatte 1 Stunde und 20 Minuten Zeit in Anspruch genommen, während Herr Dr. Schulz zu der seinigen wie gewöhnlich volle 3 Stunden brauchte.

Am schlagendsten sollte indessen die Brauchbarkeit der neuen Methode hervortreten bei der Analyse eines von Herrn Dr. Beck zuerst erhaltenen Körpers, *) welchen er wegen der Art seiner Bildungsweise und seiner chemischen Eigenschaften für einen neutralen Benzoyläther, für das Dibenzoyloxyldiphenylmethan halten musste. Der Kohlenstoffgehalt dieses Körpers aus der Formel $(C_6 H_5 . CO . OC_6 H_4)_2 CH_2$ berechnet unterschied sich nur um etwa 0,5 % von dem aus der Formel des sauren Aethers $C_6 H_5 . COO . C_6 H_4 . CH_2 . C_6 H_4 . OOH$ berechneten. Zu seinem grossen Erstaunen erhielt nun Herr Dr. Beck bei mehreren Verbrennungen dieser Substanz immer Zahlen für den Kohlenstoffgehalt dieser Substanz in Procenten, welche den für den sauren Aether berechneten entsprachen, während die Wasserstoffbestimmungen auf den neutralen Aether hindeuteten.

0,3468 G. Substanz lieferten 1,0023 G. Kohlensäure u. 0,1524 G. Wasser.
0,4427 « « « 1,2792 « « « 0,1938 « «

Auf mein Anerbieten eine Verbrennung dieses Körpers nach der neuen Methode zu unternehmen, hatte Herr Dr. Beck die Güte mir seine Substanz zur Verfügung zu stellen und ich erhielt nun Folgendes:

*) s. dessen Inaugural-Dissertation Tübingen 1877 S. 22.



0,1487 Grm. Substanz lieferten 0,4324 Grm. Kohlensäure und 0,0651 Grm. Wasser.

Aus diesen Daten folgt die procentische Zusammensetzung:

	gefunden nach der Methode mit			berechnet aus der Formel	
	Kupferoxyd I.	Kupferoxyd II.	Platin	für den neutralen Aether	für den sauren Aether
Kohlenstoff	78,82	78,84	79,28	79,41	78,95
Wasserstoff	4,88	4,86	4,86	4,90	5,26
Sauerstoff	16,30	16,30	15,86	15,69	15,79
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Die nach dem neuen Verfahren erhaltenen Zahlen bestätigten also auf das Entscheidendste die aus der Bildungsweise und den chemischen Eigenschaften dieses Benzoyläthers erschlossene Zusammensetzung desselben. Die Verbrennung hatte 1 Stunde 20 Minuten gedauert, während Herr Dr. Beck zur Ausführung seiner Analysen je $2^1/_2$ Stunden Zeit brauchte.

Aus dem Angeführten geht zur Genüge hervor, dass das im Vorstehenden beschriebene Verfahren nicht allein in allen Fällen, in welchen die übliche Methode der Elementaranalyse zu richtigen Resultaten führt, sondern auch dann genaue Resultate liefert, wenn die letztere Methode den Dienst versagt. Zudem nimmt die Ausführung einer Analyse nach dem neuen Verfahren kaum mehr als die halbe Zeit in Anspruch, wie nach der allgemein gebräuchlichen Methode und man erhält bei einigermaassen aufmerksamem Arbeiten viel genauere Resultate, insbesondere für den Wasserstoffgehalt der verbrannten Substanz. Während der Verbrennung kann man den Gang derselben bequem mit dem Auge verfolgen, man ist immer vollständig Herr über den Apparat und kann durch Veränderung der Stellung des beweglichen Brenners die Temperatur an bestimmten Stellen der Verbrennungsröhre viel rascher erniedrigen oder erhöhen als dies beim Arbeiten nach der Methode mit Kupferoxyd oder Bleichromat möglich ist, wo die Röhre in einem grossen Gasofen, einer starken Glühhitze ausgesetzt, nur mit grossen Massen schlecht leitender Gegenstände in Berührung ist.

Schliesslich bietet das neue Verfahren noch den Vortheil, dass es in der Ausführung um ein Beträchtliches billiger ist als das andere.

Zunächst erzielt man eine bedeutende Ersparniss an Glasröhren. Die Verbrennungsröhre ist einmal von vorn herein viel kürzer und kann, da sie kaum erhitzt wird, sehr lange gute Dienste thun. So habe ich in einer und derselben Verbrennungsröhre, bevor dieselbe von selbst zerbrach, selten weniger als acht Verbrennungen ausgeführt, einmal sogar deren achtzehn. Es mag manchem Chemiker gelingen im Glaser'schen Ofen eine und dieselbe Verbrennungsröhre noch öfter mit Erfolg zu benutzen, allein dies wird immer ein Ausnahmsfall sein, denn schon nach Beendigung der ersten Analyse ist die innere Structur der Röhre in dem Maasse in eine krystallinische übergegangen, wie ich sie bei meinen Röhren selbst nach längerer Benutzung nie wahrgenommen habe.

Auch der Gebrauch des theueren Gasofens wird vermieden, die beiden Kasten aus Eisenblech oder der in Fig. 1 Taf. II dargestellte Ofen erfordern zu ihrer Anschaffung kaum den Aufwand des dritten Theils der Kosten des Glaser'schen Ofens und ihre Anwendung ist mit einer beträchtlichen Gasersparniss verbunden.

Viele Chemiker werden sich an den Gebrauch des Platins, als einer sehr theuren Substanz, stossen und mehrfach wurde mir in der That der Einwand gemacht es wäre zu kostspielig, wenn jeder, der sich mit Elementaranalyse beschäftigen wolle, fast zwanzig Grm. Platin aufwenden müsse. Hierbei vergisst man jedoch, dass alle weiteren Kosten wegfallen, sobald diese Anschaffung einmal gemacht ist. Alle organischen Substanzen lassen sich nach dem neuen Verfahren analysiren, wenn man sich zweier verschiedener Verbrennungsröhren bedient. Die eine derselben, welche die unter V. 2) (S. 40) beschriebene Einrichtung haben wird, ermöglicht die Analyse sämmtlicher Kohlenstoffverbindungen, nebenbei wird man sich zweckmässiger Weise eine solche Röhre halten, welche die unter II für die Analyse der halogenhaltigen Substanzen angegebene Einrichtung hat. Die letztere gestattet dann die quantitative Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts aller der organischen Substanzen, welche höchstens Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Halogene enthalten, auf die einfachste und genaueste Weise auszuführen. Der Platin-Asbest braucht nie erneuert zu werden und wenn er auch mit der Zeit eine hellere Farbe annimmt, so bleibt seine Oberflächenwirkung dennoch immer energisch genug, um unter passenden Umständen eine vollständige Oxydation der zu analysirenden Kohlenstoffverbindungen zu vermitteln.

Durch Vorstehendes glaube ich den Nachweis geliefert zu haben,

dass mein Verfahren der Elementaranalyse nicht allein von den wenigen den allgemein gebräuchlichen Methoden noch anhaftenden Mangelhaftigkeiten vollständig frei ist, sondern auch sonst noch mancherlei Vorzüge darbietet. Ich hege deshalb die feste Hoffnung, dass das neue Verfahren der Elementaranalyse bald allgemeine Anwendung finden werde, wenn ihm auch das anfängliche Schicksal alles Neuen auf dem Gebiete des analytischen Theils unserer Wissenschaft kaum erspart bleiben dürfte.

Ergänzungsversuche und Schlussbetrachtungen.

Auf die Thatsache, dass eine kleine Menge einer jeden Kohlenstoffverbindung in Berührung mit metallischem Platin und Sauerstoff bei mässig hoher Temperatur vollständig verbrannt werden konnte, sodass der darin enthaltene Kohlenstoff seiner ganzen Menge nach zu Kohlensäure, der Wasserstoff seiner ganzen Menge nach zu Wasser oxydirt wurde, hatte ich dem Vorhergehenden zu Folge eine ebenso einfach ausführbare, als genaue Resultate liefernde Methode der quantitativen Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts der organischen Substanzen gegründet.

Es blieb nun nur noch übrig einige passende Versuche anzustellen, welche einerseits die Wichtigkeit der dem metallischen Platin hierbei zukommenden Rolle scharf hervortreten liessen und andererseits geeignet waren, den Vorgang während der Verbrennung bis zu einem gewissen Grade aufzuklären.

Zu diesem Zwecke verbrannte ich zunächst abgewogene Quantitäten einer und derselben Substanz einmal in einer leeren, einmal in einer mit reinem Asbest und einmal in einer mit Platin-Asbest beschickten Verbrennungsröhre im Sauerstoffstrom unter sonst gleichen Umständen, während ich im Uebrigen genau so verfuhr, wie bei der Anstellung der wirklichen Elementaranalyse dieser Substanz und die Gewichtszunahme der Absorptionsapparate, als von Wasser und Kohlensäure herrührend, in Rechnung zog. Wurde hieraus der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt der verbrannten Substanz in hundert Theilen ermittelt, so mussten die Abweichungen der aus den Resultaten der beiden ersten Versuche abgeleiteten Zahlen von den richtigen umsomehr die Nothwendigkeit der Anwesenheit des Platins beweisen, wenn die verbrannte Substanz eine solche, deren vollständige Oxydation verhältnissmässig leicht zu bewirken war. Demgemäss musste sich als Versuchsmaterial in sehr zweckent-

sprechender Weise der chemisch reine Zucker eignen, was auch durch die Erfahrung bestätigt werden sollte.

Versuch I. Die Verbrennungsröhre (Fig. 13 auf Taf. II) war am einen Ende ausgezogen, a_3 bezeichnet einen mit chemisch reinem Silberblech umwickelten Asbestpfropf. Bei b befand sich das Schiffchen mit dem Zucker. Sonst war die Röhre leer. Das Verfahren während der Verbrennung war dasselbe wie das unter Ia beschriebene, nur wurde die Verbrennung der Substanz etwas langsamer und vorsichtiger vorgenommen, so dass Verpuffungen in der Röhre vermieden wurden.

0,2016 Grm. Zucker lieferten 0,2766 Grm. Kohlensäure und 0,1121 Grm. Wasser.

Versuch II. Derselbe unterschied sich von dem vorhergehenden nur dadurch, dass dieselbe Verbrennungsröhre zwischen a_3 und b (Fig. 13 Taf. II.) mit einer 15 Cm. langen Schicht von reinem Asbest beschickt worden war.

0,2647 Grm. Zucker lieferten hierbei 0,3779 Grm. Kohlensäure und 0,1485 Grm. Wasser.

Versuch III. Die Verbrennungsröhre war dieselbe wie die in den beiden vorigen Versuchen angewandte. Der Raum zwischen a_3 und b war jedoch mit Platin-Asbest beschickt, welcher 8 Grm. Platinschwarz enthielt. Das Verfahren während der Verbrennung war genau dasselbe wie unter Ia beschrieben.

0,2543 Grm. Zucker lieferten 0,3897 Grm. Kohlensäure und 0,1506 Grm. Wasser.

Bei den beiden ersten Versuchen hatte die Flüssigkeit in den Kalikugeln eine röthliche Färbung angenommen, was nur von unzersetzt übergegangenen Destillationsproducten herrühren konnte. Bei Versuch III wurde diese Erscheinung nicht wahrgenommen. Letzterer nahm zu seiner Ausführung nur eine Stunde und zwanzig Minuten in Anspruch, während die beiden ersten je $1^3/_4$ Stunde dauerten.

Aus den erhaltenen Daten berechnet sich die Zusammensetzung des Zuckers in 100 Theilen wie folgt:

	gefunden			berechnet aus der Formel
	I.	II.	III.	
Kohlenstoff . .	37,33	38,94	42,19	42,10
Wasserstoff . .	6,17	6,23	6,54	6,43
Sauerstoff . .	56,50	54,83	51,27	51,47
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Die aus Versuch I. und II. für den Kohlenstoffgehalt abgeleiteten Zahlen entsprachen also in keiner Weise der Richtigkeit und zwar die ersteren noch weniger als die letzteren. Es scheint also auch dem Asbest allein eine gewisse Thätigkeit, entweder durch Contact zuzukommen oder einfach dadurch, dass er eine gründlichere Mischung der Destillationsproducte mit dem Sauerstoffgase bewirkt.

Da nun Zucker ein sehr sauerstoffreicher Körper ist, der bei der trockenen Destillation fast glatt in Wasser und Kohle zerfällt, welch' letztere im Sauerstoffgas leicht zu Kohlensäure verbrennt, so steht mit Sicherheit zu erwarten, dass die nach dem in Versuch I. und II. angegebenen Verfahren zu erhaltenden Resultate sich noch ungünstiger gestalten für Substanzen, welche mehr Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, insbesondere für Kohlenwasserstoffe. Es folgt also allgemein, dass organische Substanzen unter den in Versuch I. und II. obwaltenden Umständen im freien Sauerstoffgas ohne Anwendung von Platin, nicht vollständig verbrannt werden können, während man das letztere erreicht, wenn die Destillationsproducte zusammen mit dem überschüssigen Sauerstoff über erhitzten Platin-Asbest geleitet werden. Dieser also, oder vielmehr der darin verdichtete Sauerstoff muss die Ursache sein für die vollständige Oxydation der im freien Sauerstoff unter denselben Umständen der Zersetzung entgehenden Producte.

Es war schliesslich von dem grössten Interesse, die Menge dieses verdichteten Sauerstoffs in einer bestimmten Röhre zu ermitteln, um dadurch eine möglichst exacte Vorstellung bezüglich der Wirksamkeit des Platin-Asbests einer solchen Verbrennungsröhre zu erhalten.

Zu diesem Zwecke trocknete ich, um unter möglichst gleichen Bedingungen zu arbeiten, zunächst die unter Versuch II. beschriebene, nur mit Asbest beschickte Röhre während einer halben Stunde im Luftstrome aus und liess in demselben erkalten. Hierauf leitete ich längere Zeit einen regelmässigen, trockenen Wasserstoffstrom durch die Röhre und hängte dann ein gewogenes Chlorcalciumrohr an. Der Asbest wurde nun während einer halben Stunde stark erhitzt und dann im Wasserstoffstrom erkalten lassen. Schliesslich ersetzte ich den Wasserstoff im Apparat wieder durch atmosphärische Luft und bestimmte die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohrs. Dieselbe betrug nur 0,0007 Grm.

Anders verhielt es sich indessen, als ich die gelegentlich des Versuchs III. erwähnte Verbrennungsröhre auf dieselbe Weise wie im vorhergehenden Experiment mit Wasserstoffgas behandelte. Es erschien nun im Chlorcalciumrohr Wasser, entstanden durch Vereinigung des in dem Platin verdichtet gewesenen Sauerstoffs mit einem Theil des darüberstreichenden Wasserstoffs. Sobald diese Wasserbildung aufgehört hatte, löschte ich die Flammen unter der Verbrennungsröhre aus und liess im Wasserstoffstrom vollständig erkalten. Schliesslich wurde der Wasserstoff in der Verbrennungsröhre und im Chlorcalciumapparat wieder in der üblichen Weise durch atmosphärische Luft ersetzt und die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohrs ermittelt. Dieselbe betrug 0,0758 Grm. Wurde diese, als von Wasser herrührend, in Rechnung gezogen, so konnte man daraus durch Multiplication mit $^8/_9$ die Menge des durch das Platin verdichtet gewesenen Sauerstoffs finden, welche sich demzufolge zu 0,0654 Grm. ergab. 0,0654 Grm. Sauerstoff nehmen bei 0^0 und 760^{mm} Barometerstand einen Raum von 45,7 CC. ein. Wurde nun noch mit Hülfe der Zahl für das spec. Gewicht des Platins das Volumen von 8 Grm. Platin und das Verhältniss dieses Volums zu dem Volum des von demselben verdichtet gehaltenen Sauerstoffs berechnet, so folgte, dass die in der Röhre befindlichen 8 Grm. Platinschwarz mehr als ihr 100 faches Volum Sauerstoffgas absorbirt hatten.

Hieran knüpfen sich die folgenden Betrachtungen.

Bezeichne a die Menge des von dem erhitzten Platin verdichteten Sauerstoffs, ferner b die während einer bestimmten Zeit t aus dem Gasometer strömende Sauerstoffmenge, abzüglich derjenigen, welche von den unter denselben Umständen schon durch Sauerstoffgas allein oxydirbaren Producten verbraucht wird. Sei endlich c die Sauerstoffmenge, welche gerade genügen würde, um die während derselben Zeit t durch den erhitzten Platin-Asbest streichenden, unter denselben Umständen durch freien Sauerstoff nicht oxydirbaren, organischen Producte vollständig in Kohlensäure und Wasser überzuführen, so wird jedenfalls ein Theil der letzteren der vollständigen Verbrennung entgehen, wenn

$$a + b < c,$$

denn dann ist die Menge des von dem Platin verdichteten, plus der Menge des zur Regeneration des letzteren herbeigeführten, und nur in Folge dessen wieder wirksamen Sauerstoffs, kleiner als die zur vollständigen Oxydation der Destillationsproducte erforderliche.

Da nun b eine Veränderliche, so sollte man glauben, dass wenn b so gross gewählt wird, dass

$$a + b > c$$

dass dann immer vollständige Verbrennung stattfinden müsse, selbst wenn a klein im Vergleich zu c. Die Geschwindigkeit des Sauerstoffstroms (d. h. b) darf jedoch nicht beliebig gross genommen werden, weil dann ein beträchtlicher Theil der Destillationsproducte mechanisch übergerissen wird, ohne mit dem Sauerstoffüberträger genügend lange in inniger Berührung gewesen zu sein. Man beobachtet in solchem Falle allerdings oft sehr energische Verbrennungserscheinungen, der Platin-Asbest geräth zeitweise in heftiges Glühen und am ausgezogenen Ende der Verbrennungsröhre treten nur organische Destillationsproducte, Wasserdämpfe und Kohlensäure aus, wobei alles übergehende Gas von der Kalilauge in den Liebig'schen Kugeln absorbirt wird.

Ist hingegen b von mässiger Grösse und besteht die Relation

$$a + b > c \geqq a + b - c \text{ und gleichzeitig } a + b - c \geqq a$$

d. h. $$a + b > c \geqq \frac{a+b}{2} \text{ und } c \leqq b$$

so kann immerhin vollständige Oxydation stattfinden und um so eher, je mehr sich c dem Werthe $\frac{a+b}{2}$ nähert. Es wird in diesem Falle die ganze Menge des von dem Platin-Asbest verdichteten Sauerstoffs, sowie ein Theil des nachströmenden, welcher sich zunächst mit sauerstofffreiem Platin-Asbest vereinigt, zur Verbrennung der Destillationsproducte verbraucht, während der Rest $a + b - c$ des nachströmenden Sauerstoffs einen Theil des durch die Verbrennung entsauerstofften Platin-Asbests wieder regenerirt. Man beobachtet dann die interessante Erscheinung, dass an der einen Seite der Verbrennungsröhre nur Sauerstoffgas einströmt, während an der andern Seite nur Wasserdämpfe und Kohlensäure austreten, welche letztere in dem Kaliapparat vollständig absorbirt wird. Dies fand z. B. zeitweise statt bei der Ausführung der oben erwähnten Analysen des Naphtalins. Es traten dann während mehrerer Secunden manchmal 20 Gasblasen in die Liebig'schen Kugeln ein, während nur eine dieselben verliess, ohne dass dadurch die Genauigkeit der erhaltenen quantitativen Resultate beeinträchtigt wurde.

Ist endlich $c < a + b - c$ und $a + b - c > a$

d. h. $$c < \frac{a+b}{2} \text{ und } b > c,$$

so wird die Verbrennung in regelmässiger Weise vor sich gehen, der Platin-Asbest wird hierbei entweder seinen sämmtlichen Sauerstoff oder einen Theil desselben zur Oxydation der organischen Producte abgeben und sich durch einen Theil des Restes $a + b - c$ wieder sättigen, während die schliesslich überschüssige Sauerstoffmenge $b - c$ an dem ausgezogenen Ende der Verbrennungsröhre, gemischt mit Wasserdämpfen und Kohlensäure, wieder austritt. Ist c von beträchtlicher Grösse, so muss a d. h. die in dem Platin-Asbest verdichtete Sauerstoffmenge gleichfalls gross sein, da b in enge Grenzen eingeschlossen ist. Dies ist jedoch nur der Fall, wenn der Platin-Asbest eine grosse Menge Platinschwarz enthält. Man wird dann einige Decigramme einer organischen Substanz im mässigen Sauerstoffstrom verhältnissmässig rasch abdestilliren können, ohne Gefahr zu laufen, dass ein Theil der Destillationsproducte der vollständigen Oxydation entgehe. Andererseits wird dies aber mit dem Aufwand beträchtlicher Kosten verknüpft sein und man wird entweder genöthigt sein, eine sehr lange Verbrennungsröhre anzuwenden, oder die metallische Oberfläche kommt nicht in dem Maasse zur Geltung, wie sie der Menge des in dem Platin-Asbest enthaltenen Platinschwarzes entspricht. Die Verbrennungserscheinungen werden zudem sehr heftiger Natur sein, was beim Arbeiten immer störend ist.

Ist dagegen a verhältnissmässig klein, so hat man dafür Sorge zu tragen, dass c jederzeit der obigen Ungleichung Genüge leistet, d. h. dass c ebenfalls klein ist. Man wird also die Erhitzung der Substanz und die Verflüchtigung der Destillationsproducte sehr allmählich vornehmen müssen, um vollständige Oxydation der letzteren zu erzielen und auf die Erfüllung dieser Bedingung gründet sich das im Vorstehenden beschriebene Verfahren der quantitativen Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts der organischen Substanzen.

Während der Ausführung der Verbrennungsanalyse ist es immer ein charakteristischer Zustand der Verbrennungsröhre, dass sie an zwei Stellen erhitzt wird, während der zwischenliegende Theil seine Temperatur nur durch die ihm von ersteren Stellen zukommende Wärme erhöhen kann. Die Wirkung der strahlenden Wärme wird zum grossen Theil noch vernichtet durch die schirmähnlichen Wände s_2 s_3 des Verbrennungsofens (s. Fig. 1 u. 2 Taf. II), so dass der Raum zwischen a_2 und C durch Regulirung der Flamme E Fig. 14 Taf. II, je nach der Flüchtigkeit der zu verbrennenden Substanz oder der bei der Erhitzung der letzteren auftretenden Zersetzungsproducte, auf eine verhältnissmässig niedere Durch

schnittstemperatur gebracht werden kann. Bei der Erhitzung von leicht flüchtigen Substanzen wird dann der grössere Theil der flüchtigen Producte bei a_2 durch Berührung mit dem kalten Platin-Asbest wieder verdichtet und von dem letzteren aufgesogen, während höher flüchtige Körper zunächst mit ihren schwerer flüchtigen Destillationsproducten zwischen a_1 und a_2 an der oberen Wandung im Innern der Verbrennungsröhre erscheinen werden. Hierbei sind Verpuffungen im Innern der Verbrennungsröhre oft kaum zu vermeiden, insbesondere, wenn die zu analysirende Substanz ein Nitrokörper ist. Man löscht in diesem Falle für kurze Zeit die Flamme E entweder aus, oder schiebt den Brenner in dem Schlitten in der Richtung nach dem Stopfen zurück und wartet das Aufhören dieser Erscheinungen ab. Nun stellt man zunächst den Brenner E für einige Minuten wieder an einen Ort, wo er erfahrungsmässig keine Verpuffungen verursacht. Durch das fortgesetzte Erhitzen werden die zwischen a_1 und a_2 an der inneren oberen Wandung der Verbrennungsröhre condensirten Producte entweder unzersetzt verflüchtigt und verdichten sich zum grossen Theil in dem Platin-Asbest in der Nähe von a_2, wodurch sie sich mit diesem innig mengen, oder es findet gleichzeitig Zersetzung statt unter Abscheidung von Kohle. Man nimmt auf letztere keine besondere Rücksicht, sondern regulirt die Stellung des Brenners E nun immer so, dass man ihn von 5 zu 5 Minuten um einen Centimeter in der Richtung nach C vorwärts rückt bis die aus der Röhre austretenden Gase merkbare Mengen von Kohlensäure enthalten, was leicht an dem Verhältniss der in die Liebig'schen Kugeln ein- und austretenden Gasblasen zu erkennen ist. Dann bleibt die Stellung des Brenners E so lange dieselbe bis die Kohlensäureentwickelung aufgehört hat und nun schiebt man ihn wieder um einen Cm. weiter u. s. f. Schliesslich ist nur noch die zwischen a_1 und a_2 etwa abgeschiedene Kohle zu oxydiren.

Solch' schablonenhaftes Arbeiten führt immer zu befriedigenden quantitativen Resultaten, die Verbrennung geht in regelmässiger Weise vor sich und die durch Vermittelung des Platins in jedem Zeittheilchen oxydirte Menge organischer Substanz ist so gering, dass die dabei freiwerdende Wärmemenge nicht hinreicht, um das Platin zum Glühen zu erhitzen, wir haben also in diesem Falle eine dunkle Verbrennung.

Von der vorstehenden Arbeit ist eine mit einer historischen Einleitung versehene Separatausgabe unter dem Titel: Die quantitative Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehaltes der organischen Substanzen von F. Kopfer im Verlage dieser Zeitschrift erschienen. (S. die Anzeige im Inseratentheile).

R. F.

Ueber die Analyse der Reichs-Nickel- und Bronzemünzen.

Von

E. Busse,

Assistenten am Laboratorium der polytechnischen Schule in Hannover.

Seit Einführung der neuen deutschen Reichswährung erhalten die Münzstätten die zur Ausprägung der Nickel- und Bronzemünzen dienenden Legirungen in Form von Münzplättchen. Es muss dann vor der Prägung durch Analyse von Durchschnittsproben jeder einzelnen Lieferung festgestellt werden, ob die Münzplättchen die verlangte Zusammensetzung haben, also ob die zu Nickelmünzen bestimmte Legirung 75 % Kupfer, 25 % Nickel, die zu Bronzemünzen dienende 95 % Kupfer, 4 % Zinn, 1 % Zink enthält. Eine Abweichung im Nickelgehalt von mehr als $^1/_2$ %, ein Gehalt von fremden Metallen von mehr als 1 % ist gesetzlich unzulässig, und hat die Zurückweisung der Lieferung zur Folge.

Als das Laboratorium der hiesigen königlichen polytechnischen Schule vor einigen Jahren mit diesen Analysen betraut wurde, habe ich einige der gebräuchlichsten Bestimmungs- und Trennungsmethoden der in Frage kommenden Metalle einer Prüfung unterworfen, um das in Bezug auf Zuverlässigkeit neben möglichster Zeit- und Raumersparniss beste Verfahren auszuwählen. Ich bemerke im Voraus, dass die anderweitig bevorzugte elektrolytische Abscheidung der Metalle hier schon wegen der beschränkten räumlichen Verhältnisse des Laboratoriums unanwendbar blieb.

Bestimmung des Kupfers.

Reines Kupfer wurde in der von Hampe*) beschriebenen Weise dargestellt, indem man käuflichen Kupfervitriol anhaltend mit frisch gefälltem

*) Zeitschr. für Berg-, Hütten- und Salinenwesen **21**, 218.

erhalten wird, entgegen einer von Fresenius an einem Orte*) seiner quantitativen Analyse wiedergegebenen Angabe.

Zieht man vor, das Kupferrhodanür in Kupfersulfür umzuwandeln und als solches zu wägen, oder will man das erhaltene Resultat in dieser Weise controliren, so verascht man das Filter für sich, schüttet hierauf das Kupferrhodanür in den Tiegel und röstet bis die Rhodanverbindung zerstört ist. Erst jetzt folgt das Bestreuen mit Schwefel und Glühen im Wasserstoffstrom in üblicher Weise. Verfährt man umgekehrt, so bildet sich beim Glühen des Rhodanürs mit Schwefel in Wasserstoff ein sehr schwer flüchtiges Sublimat, welches erst durch anhaltendes und starkes Glühen entfernt werden kann. **)

0,4282 Cu gaben 0,5362 Cu_2S = 0,4280 Cu oder 99,97 %
0,5606 « « 0,7015 « = 0,5600 « « 99,90 «
0,4987 « « 0,6243 « = 0,4983 « « 99,95 «

Kupferrhodanür ist in reinem und in angesäuertem Wasser von Lufttemperatur fast ganz unlöslich, aber löst sich in merklicher Menge in kochendem Wasser. Als eine etwa 5 g Kupfer entsprechende Menge frisch gefälltes und gewaschenes Kupferrhodanür 24 Stunden mit Wasser von 12° behandelt wurde, hinterliessen 500 cc des Filtrats nach dem Eindampfen einen nicht wägbaren Rückstand, der geglüht und in Salpetersäure gelöst, durch Schwefelwasserstoff kaum gebräunt wurde. Dieselbe Menge Kupferrhodanür wurde zwei Stunden mit Wasser gekocht. 500 cc des Filtrats hinterliessen jetzt nach dem Verdunsten einen Rückstand, welcher geglüht, mit Salpetersäure benetzt und nochmals geglüht, 0,0221 g wog. — Den lösenden Einfluss heissen Wassers zeigt auch folgender Versuch:

*) 6. Aufl. I, 187. Später (das. I, 335) erklärt Fr. das Trocknen des Kupferrhodanürs bei 100° für zulässig. — Ich bemerke dazu, dass die erstere Angabe auf Mittheilungen von Claus (welcher in dem bei 115° C. getrockneten Präparate 3,0% Wasser fand) und von Meitzendorff (welcher darin 1,54% Wasser angibt) beruht (L. Gmelin, Handb. d. Chem. 4, 472), während sich die letztere auf einen eigenen Versuch gründet, der durch Trocknen des Niederschlages bei 100° C. 99,66 statt 100% Kupfer lieferte. R. F.

**) Um die Zusammensetzung dieses Sublimats festzustellen, wurde eine grössere Menge dargestellt, indem ein Gemisch von Kupferrhodanür und Schwefel unter Ueberleiten von Wasserstoff in einem langen Glasrohr erhitzt wurde. Das Sublimat, nach einander mit Wasser, Weingeist und Schwefelkohlenstoff ausgekocht, ergab bei der Analyse: 19,91 C, 13,18 N, 2,41 H, 64,5 S. Da der Körper wegen seiner Unlöslichkeit keine sichere Reinigung gestattete, habe ich ihn nicht weiter untersucht.

0,4907 Cu heiss als $Cu_2 S_2 Cy_2$ gefällt und nach dem Absitzen mit siedendem Wasser ausgewaschen, gaben 0,6128 $Cu_2 S$ = 0,4891 Cu oder 99,68 %.

Dagegen beeinträchtigt die Anwesenheit von viel freier Säure, Salpetersäure ausgenommen, die Genauigkeit der Bestimmung kaum.

0,4265 Cu mit 10 cc conc. Schwefelsäure in schwefelsaures Salz verwandelt, mit Rhodankalium gefällt, so dass das ganze Volum 100 cc betrug, gaben

0,5338 $Cu_2 S$ = 0,4262 Cu = 99,92 %.

0,5013 Cu bei Gegenwart von 10 cc conc. Salzsäure gefällt, gaben

0,627 $Cu_2 S$ = 0,5005 Cu = 99,83 %.

Die Wägung des Kupferrhodanürs lässt sich, falls man bekannte Mengen von Rhodankalium angewandt hat, auch durch eine maassanalytische Bestimmung des nicht ausgefällten Rhodankaliums nach Volhard's*) Methode ersetzen oder controliren. Vorläufige Versuche zeigten, dass die Benutzung des Eisenoxydsalzes als Indicator durch die Gegenwart schwefliger Säure in der Kälte kaum beeinträchtigt wird. Damit sich nicht schwefligsaures Silber ausscheide, muss die Lösung stark schwefelsauer sein.

Aus Rhodankalium, welches aus Weingeist umkrystallisirt und bei 100° getrocknet war, wurde eine Lösung hergestellt, 30,787 g Rhodankalium im Liter enthaltend und demnach 20,07 g Kupfer entsprechend. 25 cc wurden zu einer in beschriebener Weise vorbereiteten Lösung von 0,430 g Kupfer gesetzt und erhielt man durch Abfiltriren und Auswaschen des Rhodanürs 200 cc Filtrat. Von diesem Filtrat waren 44,1 cc erforderlich um in 5 cc Normalsilberlösung, der vorher Schwefelsäure und Eisenalaun zugesetzt waren, die vom Eisenrhodanid herrührende Röthung bleibend hervorzurufen.

25 cc Rhodankalium entsprechen . .	0,50175	
Im Filtrat Rhodankalium entsprechend	0,07180	
Gefunden Kupfer . .	0,42995	oder 99,98 %.

Durch Wägung des Niederschlags wurden erhalten

0,8242 $Cu_2 S_2 Cy_2$ = 0,43023 Cu oder 100,05 %

0,5383 $Cu_2 S$ = 0,42976 « « 99,95 «

Bei einem zweiten Versuche wurden

angewandt 0,4753 Cu

erhalten durch Wägung als $Cu_2 S_2 Cy_2$: 0,47569 Cu oder 100,08 %

*) Journ. f. prakt. Chem. (2) 9, 217; diese Zeitschr. 13, 171 u. 242.

erhalten durch Wägung als Cu_2S : 0,47510 Cu oder 99,96 %
erhalten durch Bestimmung des in das
Filtrat übergegangenen Rhodankaliums : 0,47448 « « 99,80 «

Bestimmung des Nickels.

Reines Nickel wurde in folgender Weise dargestellt:

Bestes käufliches Würfelnickel wurde in Salpetersäure gelöst und durch Eindampfen mit Schwefelsäure in Sulfat verwandelt. Die Lösung wurde durch Filtriren von Kieselsäure befreit und mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Nachdem der Schwefelwasserstoff entfernt war, wurde ein Theil der Lösung mit Natronhydrat, ein zweiter Theil mit unterchlorigsaurem Natron gefällt und beide Niederschläge gut ausgewaschen. Die Nickellösung wurde dann so oft mit Theilen des Nickeloxydhydrats gekocht, bis dasselbe kein Eisen mehr aufnahm und darauf in gleicher Weise so lange mit Theilen des Nickelhyperoxydhydrats behandelt, bis in demselben kein Kobalt mehr nachzuweisen war. Die Lösung wurde zur Krystallisation verdunstet und die erhaltenen Krystalle noch zweimal umkrystallisirt. 200 g des so erhaltenen Salzes wurden zugleich mit 100 g schwefelsaurem Ammoniak in 1 l Wasser gelöst, mit Ammoniak übersättigt und aus der klaren blauen Lösung das Nickel, in gleicher Weise wie beim Kupfer angegeben, durch den galvanischen Strom gefällt.

Das erhaltene Metall wurde in zerkleinertem Zustande mit Wasser ausgekocht, mit Salzsäure abgebeizt, wieder gewaschen und schliesslich im Wasserstoffstrome ausgeglüht.

Bei der Bestimmung des Nickels handelte es sich weniger darum, eine Auswahl zwischen verschiedenen Fällungsmethoden zu treffen, als die Bedingungen kennen zu lernen, unter denen man durch Alkalien gefälltes Nickeloxydul rein und in einer dem angewandten Metall entsprechenden Menge erhält.

0,1595 Ni in Salpetersäure gelöst, wurden in einem Platintiegel verdunstet und über dem Gebläse geglüht. Nach je 5 Minuten wurde gewogen und das Gewicht bei der fünften Wägung constant gefunden. Es betrug 0,2027 NiO = 0,1594 Ni oder 99,98 %. Selbst zwölfstündiges Glühen des Oxyduls bei Luftzutritt bewirkte keine Gewichtszunahme, weder in diesem Falle, noch bei durch Alkalien gefälltem Nickeloxydul. Hiernach ist eine Reduction zu Metall überflüssig, falls beim Glühen eine partielle Reduction durch Kohle des Filters oder durch reducirende Gase vermieden wird.

Die Bestimmung des Nickels als Oxydul, nach vorausgegangener Fällung durch Alkalien, ist eine mit manchen Unbequemlichkeiten verbundene Operation, welche viel Aufmerksamkeit erfordert, jedoch in folgender Weise ausgeführt brauchbare Resultate liefert.

Man erhitzt 100 cc einer zehnprocentigen Natronlauge in einer Platinschale zum Sieden und giesst die nicht zu verdünnte und nicht über 2 g Schwefelsäurehydrat enthaltende Nickellösung hinzu. Nach einmaligem Aufkochen verdünnt man mit Wasser, erhitzt wieder zum Kochen, lässt absitzen und decantirt durch ein Filter. Der in der Schale verbliebene Niederschlag wird drei Mal mit je 200 cc Wasser ausgekocht, auf dem Filter gesammelt, getrocknet und geglüht. Das geglühte Nickeloxydul wird in einer Achatschale zerrieben, mit siedendem Wasser schwefelsäurefrei und alkalifrei gewaschen, getrocknet und geglüht.

a) Schwefelsaure Lösung. 0,368 Ni gaben 0,4671 NiO = 0,3675 Ni oder 99,85 %.

b) Salpetersaure Lösung. 0,4103 Ni gaben 0,5211 NiO = 0,4099 Ni oder 99,92 %.

c) Schwefelsaure Lösung, Ammoniaksalz (2 g Rhodanammonium) enthaltend. 0,4200 Ni gaben 0,5325 NiO = 0,4191 Ni oder 99,89 %.

Unrichtige Resultate werden erhalten:

1) falls man weniger Natronlauge oder minder concentrirte anwendet und

2) wenn man zwar richtig fällt, aber das Auswaschen vor dem Glühen über den angegebenen Zeitpunkt hinaus, bis zum Verschwinden alles schwefelsauren Alkali's im Filtrat fortsetzt.

Zu 1. Verdünnte Natronlauge, beispielsweise solche mit 4 % Na_2O, fällt aus der Lösung des schwefelsauren Nickeloxyduls neben Oxydulhydrat auch basisch schwefelsaures Salz, welches durch Waschen nicht oder nur sehr schwierig zerlegt wird. Hat man den Niederschlag mit siedendem Wasser bis zum Aufhören der alkalischen Reaction gewaschen, so ist sein Gewicht um vieles zu gross.

0,2266 Ni gaben 0,2942 geglühten Niederschlag, der als NiO berechnet 0,2314 Ni oder 102,14 % entsprechen würde. Wird der geglühte und zerriebene Niederschlag jetzt nochmals ausgewaschen, so gehen Natron, Schwefelsäure und Nickeloxydul in Lösung, weil das in ihm enthaltene basisch schwefelsaure Salz unter Bildung von neutralem löslichem Salz zerlegt wird. In Folge davon erhält man jetzt zu wenig Rückstand.

Von obigen 0,2942 geglühten Niederschlage verblieben 0,2857 = 0,2247 Ni oder 99,16 %.

Zu 2. 0,3625 Ni wurden aus schwefelsaurer Lösung in der eben beschriebenen Weise mit Hülfe von zehnprocentiger Natronlauge gefällt. Der Niederschlag wurde acht Mal, jedesmal mit 200 cc Wasser ausgekocht, gesammelt, geglüht und gewogen. Er wog jetzt 0,4705 g, 0,3701 Ni entsprechend; nach dem Zerreiben und nochmaligen Auswaschen 0,4595 = 0,3614 Ni oder 99,79 %.

Die Waschwasser 1 bis 4 hielten Schwefelsäure und Natron, aber waren frei von Nickel; 5 bis 8 gaben keine Schwefelsäurereactionen, aber wurden durch Schwefelwasserstoff gebräunt. Bestimmter zeigte sich die Ursache des hier eingetretenen Verlustes, als 0,405 Nickel in salpetersaures Salz verwandelt und mit Natronlauge gefällt wurden. Man erhielt nach achtmaligem Auswaschen 0,5087 Ni O = 0,4001 Ni oder 98,8 %. Die fehlenden 4,9 mg Nickel fanden sich in den Waschwassern 5 bis 8 und zwar vorzugsweise in den beiden letzten, aus welchen Natronlauge Flocken Nickeloxydulhydrat schied. Auf diese Auflöslichkeit des Nickeloxydulhydrats in salzfreiem Wasser hat schon Finkener*) aufmerksam gemacht.

Das Nickelhyperoxydhydrat, welches Alkalihydrate aus der kalten, mit überschüssigem Brom oder Chlor vermischten Nickellösung fällen, lässt sich zwar besser abfiltriren als das Oxydulhydrat, aber hängt sich so fest an die Wandungen der Schale, dass es kaum vollständig losgelöst werden kann. Bei anhaltendem Auskochen mit Wasser wird es in derselben Weise wie Oxydulhydrat in Wasser löslich. Hat man es mit siedendem Wasser ausgewaschen, so lange das Abfliessende noch alkalisch reagirt, trocknet und glüht, so entzieht Wasser dem geglühten Rückstande auf's neue Alkali, welches vielleicht als nickelsaures Alkali vorhanden gewesen sein mag.

Trennung des Kupfers vom Nickel.

Nach den im Vorstehenden beschriebenen Erfahrungen liefern da, wo Kupfer allein vorhanden ist, die Fällung durch Schwefelwasserstoff und die durch Rhodankalium Resultate von gleicher Genauigkeit. Ist das Kupfer mit $^1/_4$ seines Gewichts an Nickel versetzt, wie in allen folgenden Fällen, so ist nur die letztere Methode ohne Umwege brauchbar, da in diesem Falle mit dem Schwefelkupfer in der Regel Schwefel-

*) Rose's Handbuch 6. Aufl. 2, 136.

nickel niedergerissen wird. Hierbei macht es kaum einen Unterschied, ob die Lösungen verdünnt oder concentrirt sind, und ob man sie heiss oder kalt fällt. Nur ein bestimmter grösserer Säuregehalt schützt das Nickel vor dem Mitgefälltwerden durch Schwefelwasserstoff. — Die zum Lösen angewandte Salpetersäure zeigte 1,18 spec. Gew. Sie wurde bei den Versuchen 9 bis 13 vor der Fällung durch die angegebenen Mengen Schwefelsäure ausgetrieben.

Mit 1/4 Nickel versetztes Kupfer.

Fällungen durch Schwefelwasserstoff.

Nr.	Angewandtes Cu	Angewandte Säure	Gesammtvolum	Temperatur	Erhalten Cu_2S	Berechnetes Cu	Procente
		Salpetersäure					
1	0,6410	10 cc	200 cc	15°	0,8088	0,6457	100,73
2	0,7722	„ „	200 „	100°	0,9749	0,7782	100,86
3	0,7077	„ „	400 „	15°	0,8898	0,7102	100,34
4	0,7657	„ „	400 „	100°	0,9625	0,7683	100,35
5	0,6787	15 „	200 „	100°	0,8535	0,6813	100,38
6	0,6751	20 „	400 „	15°	0,8478	0,6768	100,25
7	0,7026	30 „	400 „	15°	0,8824	0,7044	100,25
8	0,7348	30 „	400 „	15°	0,9215	0,7356	100,11
		Concentr. Schwefelsäure					
9	0,6893	1 cc	200 „	15°	0,8838	0,7056	102,37
10	0,6635	1 „	200 „	100°	0,8467	0,6759	101,87
11	0 6180	1 „	400 „	100°	0,7804	0,6230	100,80
12	0.6441	2 „	200 „	100°	0,8087	0,6456	100,22
13	0,7000	3 „	200 „	100°	0,8779	0,7008	100,11

Das Kupfersulfür von je drei bis 4 ähnlich ausgeführten, zu hoch ausgefallenen Bestimmungen wurde vereinigt und in Salpetersäure gelöst. Nach dem Austreiben der Salpetersäure durch Schwefelsäure fällte man mit Rhodankalium und konnte jetzt im Filtrat das Nickel nachweisen, welches in einigen Fällen gewogen wurde, und dessen Menge dem bei der Kupferbestimmung erhaltenen Ueberschuss entsprach.

Somit wird man entweder einen sehr grossen, bei den späteren Bestimmungen störenden Ueberschuss an Säure anwenden, oder diese Methode durch die Fällung des Kupfers mit Hülfe von Rhodankalium ersetzen müssen. Letzteres ist umsomehr vorzuziehen, als das gefällte Kupferrhodanür auch bei Gegenwart von Zink, Eisen und Arsen von diesen Metallen völlig frei ist.

Gewogene Mengen Kupfer und Nickel, zusammen nicht über 1 g betragend, wurden in 10 cc Salpetersäure von 1,18 spec. Gew. gelöst. Die Lösung wurde nach Zusatz von 1 cc conc. Schwefelsäure verdampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst, mit 50 cc wässriger schwefliger Säure und mit 2 g Rhodankalium versetzt. Man filtrirte das Kupferrhodanür nach 12 Stunden ab, verdampfte das Filtrat; um die durch Zersetzung der Rhodanverbindungen entstehenden Abscheidungen zu oxydiren, unter Zusatz von 10 cc Salpetersäure und fällte das Nickel in der oben beschriebenen Weise.

Angewandt:

1) 0,6965 Cu + 0,2222 Ni

2) 0,6441 « + 0,2027 «

Erhalten:

Nr.	$Cu_2S_2Cy_2$	berechn. Cu	Cu_2S	berechn. Cu	Mittel in Proc.	NiO	berechn. Ni	in Proc.
1	1,3336	0,6961	0,8724	0,6964	99,98	0,2821	0,2219	99,88
2	1,2340	0,6441	0,8065	0,6438	99,96	0,2577	0,2028	100,04

In derselben Weise wurden die Münzlegirungen analysirt, nur musste bei denselben auf fremde Beimengungen Rücksicht genommen werden. Beim Auflösen derselben in Salpetersäure sieht man nicht selten schwarze Flitterchen auf der Flüssigkeit schwimmen; dieselben sind Schwefelnickel und lösen sich erst nach längerem Erhitzen, nöthigenfalls unter Zusatz von etwas Salzsäure. Ist die Menge des Schwefels bestimmbar, so geschieht dieses passend in einer besonderen grösseren Probe in Form von schwefelsaurem Baryt. Von fremden Metallen würde sich Blei beim Abdampfen der Lösung mit Schwefelsäure zeigen; Arsen, welches nicht durch Rhodankalium gefällt wird, würde aus dem von schwefliger Säure befreiten Filtrat durch Schwefelwasserstoff gefällt und als Schwefelarsen auf einem gewogenen Filter bestimmt werden. Zink würde in dem alkalischen Filtrat vom Nickeloxydulhydrat durch Schwefelwasserstoff nachzuweisen sein. Ein regelmässiger Bestandtheil der Legirungen ist Eisen. Es bleibt dem Nickeloxydul beigemengt und kann durch zweimaliges Lösen und Wiederausfällen mit Ammoniak getrennt und als Eisenoxyd bestimmt werden.

Bestimmung des Zinns bei Gegenwart von Kupfer.

Die Bestimmung des Zinns als Zinnoxyd nach vorheriger Abscheidung mittelst Salpetersäure ist eine so bequeme, dass man ihr, zumal da wo es sich um Legirungen handelt, den Vorzug geben wird. Bei Gegenwart von Kupfer gelingt es jedoch nicht immer, ein von Kupfer völlig freies Zinnoxyd zu erhalten; es ist dazu eine Salpetersäure von bestimmter Concentration und ein gewisser Ueberschuss derselben nöthig.

Vier Proben einer 4 % Zinn enthaltenden Bronze wurden mit je 5 cc Wasser und nach einander mit wechselnden Mengen Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. versetzt. Nachdem die Einwirkung vorüber, wurde einige Zeit erhitzt, darauf mit je 50 cc siedenden Wassers verdünnt, absitzen gelassen und das Zinnoxyd nach dem Auswaschen mit siedendem Wasser gewogen.

Erhalten wurden:

Nr.	Angewandte Substanz	Säure	Wasser	SnO_2	berechnetes Sn	in Proc.
1	1,0060	4 cc	5 cc	0,0531	0,04170	4,14
2	0,9970	5 „	„ „	0,0520	0,04091	4,09
3	0,9991	6 „	„ „	0,0511	0,04012	4,01
4	0,9965	6,5 „	„ „	0,0507	0,03988	4,00

Das Zinnoxyd der beiden Proben 3 und 4 war weiss und enthielt kaum Spuren von Kupfer.

Andere vier Proben mit je 6 cc Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. und wechselnden Mengen Wasser versetzt ergaben:

Nr.	Angewandte Substanz	Säure	Wasser	SnO_2	berechnetes Sn	in Proc.
1	1,0000	6 cc	3 cc	0,0508	0,03997	4,00
2	1,0054	„ „	4 „	0,0511	0,04020	3,99
3	1,0051	„ „	5 „	0,0520	0,04091	4,07
4	1,0010	„ „	6 „	0,0525	0,04130	4,13

Die Proben 1 und 2 waren weiss und enthielten nur noch Spuren von Kupfer.

Man ersieht aus diesen Versuchen, dass es möglich ist ein von Kupfer so gut wie vollständig freies Zinnoxyd zu erhalten, wenn man zur Auflösung von etwa 1 g der Legirung ein Gemenge von 6 cc conc. Salpetersäure und 3 cc Wasser anwendet und wie oben verfährt. Die

Anwendung siedenden Wassers zum Verdünnen ist wesentlich, da hi durch ein Dichterwerden und ein rascheres Absitzen des Zinnoxyds e zielt wird.

Analyse der Bronzemünzen.

Nachem im Vorstehenden die Bestimmung des Zinns und Kupf besprochen und nachdem zur Trennung des Kupfers vom Zink ebenfa die Methode mit Rhodankalium als die geeignetste erkannt war, wür hier nur noch die Bestimmung des Zinks zu erwähnen sein. Dassel wurde als Schwefelzink abgeschieden und nach dem Auswaschen u Trocknen mit Schwefel im Wasserstoffstrom geglüht und gewogen. Eini Schwierigkeit macht das Auswaschen des Schwefelzinks, welches umgang werden kann, wenn man statt des Rhodankaliums, Rhodanammonium zu Fällen des Kupfers anwendet; man hat dann nur flüchtige Verbindung in den Flüssigkeiten.

Das Verfahren bei der Analyse der Bronzemünzen sei hier no einmal kurz zusammengefasst:

Etwa 1 g der zerschnittenen Legirung wird in einem Bechergläsch mit 6 cc Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. übergossen, dann langsa 3 cc Wasser zufliessen gelassen und rasch verdeckt. In dem Maas wie sich das Wasser mit der Säure mischt, erfolgt die Lösung. Nachd sie beendet, wird zum Sieden erhitzt und darauf mit 50 cc siedend Wassers verdünnt. Nach völligem Absitzen wird das Zinnoxyd mit s dendem Wasser ausgewaschen und gewogen. Zur Austreibung der S petersäure wird das Filtrat mit 2 g conc. Schwefelsäure verdampft u das Kupfer unter Zusatz von schwefliger Säure mit einer Lösung v 2 g Rhodanammonium gefällt. Das Kupferrhodanür wird nach dem A sitzen, Auswaschen und Trocknen als solches oder als Schwefelkupf gewogen. Das Filtrat wird unter Zusatz von etwas Salpetersäure ei geengt, mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt, und im Fall sich Eise oxyd abscheidet, dieses abfiltrirt und gewogen. Die ammoniakalische Zin lösung wird mit nicht zu viel Schwefelammonium gefällt, das Schwef zink nach völligem Absitzen abfiltrirt, getrocknet und nach dem Glüh mit Schwefel im Wasserstoffstrome gewogen. Von fremden Metallen find sich ausser Eisen zuweilen Blei und Spuren Arsen. Blei wird nach de Eindampfen mit Schwefelsäure zurückbleiben. Arsen müsste in einer b sonderen grösseren Probe bestimmt werden, da es zum Theil mit de Zinnoxyd abgeschieden wird.

Hannover, Juni 1877.

Die Bestimmung des Farbstoffgehaltes verschiedener Indigosorten des Handels durch quantitative Spectralanalyse.

Von

C. H. Wolff.

Die bisher gebräuchlichen Methoden zur Bestimmung des Farbstoffes des Indigos beruhten alle auf Zerstörung desselben durch Chlor oder Sauerstoff und Ueberführung der erhaltenen Resultate in vergleichbare Werthe durch Vergleichung mit einer aus reinem Farbstoff des Indigos (Indigotin) dargestellten Lösung.

Bei der Zerstörung durch Chlor sind angewandt worden: Chlorsaures Kali und Salzsäure, saures chromsaures Kali und Salzsäure, Chlorkalklösungen — zur Oxydation Lösungen von übermangansaurem Kali. *)

Es tritt jedoch bei allen diesen auf Zerstörung des Farbstoffes gerichteten Erscheinungen eine Schwierigkeit ein, wie dies schon Mohr in seiner Titrirmethode bei der Bestimmung des Indigos anführt, welche den Resultaten eine gewisse Unsicherheit und Willkür gibt. Je nach dem mehr oder minder starken Schütteln beim Zufliessenlassen der oxydirenden Flüssigkeit zur verdünnten Indigolösung und dem Grade der Verdünnung fallen die Resultate verschieden aus, andererseits ist oft der Endpunkt der Reaction, da die Oxydationsproducte des Indigos gefärbt sind, schwierig zu erkennen.

Allen diesen Unsicherheiten ist man bei Bestimmung des Farbstoffes auf spectralanalytischem Wege überhoben; die Methode gestattet bei genügender Genauigkeit der erhaltenen Resultate in kurzer Zeit beliebig oft zu wiederholende Controlbestimmungen unter im Uebrigen gleichbleibenden Verhältnissen mit derselben Minimalmenge von Flüssigkeit. Bei der mannigfachen und vielseitigen Anwendung, welche die quantitative Spectralanalyse im Gebiete der quantitativen chemischen Analyse gestattet, will ich, ehe in Nachfolgendem die von mir nach der Vierordt'schen Methode ausgeführten Gehaltsbestimmungen der verschiedenen Indigosorten des Handels folgen, eine Beschreibung des dazu verwandten Spectralapparates vorangehen lassen. Hinsichtlich der Methode selbst muss ich auf die beiden sehr ausführlichen Werke von Vierordt: die Anwendung des Spectralapparates zur Photometrie der Absorptionsspectren und zur quantitativen chemischen Analyse. Tübingen 1873, sowie: die quantitative

*) Vergl. Mohr's Titrirmethode 1862, pag. 168.

Spectralanalyse in ihrer Anwendung auf Physiologie, Physik, Chemie und Technologie. Tübingen 1876, verweisen, da die Kenntniss des Inhalts dieser beiden Werke zum Verständniss des Ganzen nothwendig, andererseits eine Wiedergabe des Inhalts bei dem Umfange derselben nicht möglich ist.

Ein zum Verständniss der Methode genügender Auszug aus diesen beiden Werken findet sich auch in dem soeben erschienenen sehr empfehlenswerthen Buche von Professor Dr. Hermann W. Vogel: Praktische Spectralanalyse. Nördlingen, 1877.

Mein Apparat ist von Desaga in Heidelberg, nach dessen neuestem Modell mit den von ihm daran angebrachten Verbesserungen construirt, mit einem 60^0 Prisma von schwerstem Flintglas; das Fernrohr hat ein Objectiv von $20,3^{mm}$ Durchmesser und circa 6malige Ocularvergrösserung. Für alle gewöhnlichen qualitativen spectroskopischen Untersuchungen vollkommen ausreichend, genügte derselbe doch nicht in dieser Form für quantitative Bestimmungen, da demselben diejenigen von Vierordt angegebenen Einrichtungen fehlten, welche zur quantitativen Spectralanalyse nach dessen Methode nothwendig. In durchaus befriedigender Weise sind nun diese Veränderungen an meinem Apparate von dem durch seine vorzüglichen Mikroskope und Spectralapparate bekannten optischen Institut von H. Krüss in Hamburg ausgeführt, dessen ebenso gediegene, wie exact ausgeführte Arbeiten ich hiermit nur bestens empfehlen kann.

Der wichtigste Theil am Apparate für quantitative Spectralanalyse, von dessen exacter und genauer Arbeit alle Messungsresultate abhängen, der Doppelspalt, ist in jeder Beziehung tadellos und dessen Schneiden bei beliebig gleicher Einstellung derselben auf gleiche Theilstriche der Mikrometertrommeln, jederzeit parallel. Zur Erlangung eines Spectrums von noch einmal so starker Dispersion kann anstatt des 60^0 Prisma ein Rutherford-Prisma eingeschaltet werden, dessen mittleres 90^0 Prisma aus dem schwersten Flintglase besteht. Beide Prismen sind ein für alle Mal auf das Mininum der Ablenkung eingestellt und können leicht gewechselt werden; der Deckel des lichtdichten Messinggehäuses des Apparates hat Bajonnettschluss; durch denselben geht eine Schraube, an deren unterem Ende eine kleine mit Sammt belegte Platte mit Kugelcharnier befestigt ist, welche oben auf das Prisma drückt und dieses auf seine Unterlage beim Anschrauben festhält. Nachstehende Angaben, die ich der Güte des Herrn Dr. Hugo Krüss verdanke, sind die Dispersionsverhältnisse der beiden Prismen: das 60^0 Prisma von schwerstem Flintglase hat einen Brechungsindex für $E = 1,69$ und eine Dispersion von $B - G = 4^0$

(0,0372). Das Rutherford-Prisma dagegen hat bei einer Ablenkung für E = 48° 37′, eine Zerstreuung von B — G = 7° 5′. Mit dem letzteren sieht man z. B. die D-Linie deutlich doppelt und kann das Spectrum zwischen B und G mit der Messtrommel der Fernrohrbewegung in 1033 Theile getheilt werden.

Die Bewegung des Fernrohrs geschieht durch Mikrometerbewegung mittelst einer grossen, in 100 Theile getheilten Messtrommel, ein Index gibt die Zahl der Trommelumgänge an. Der im Ocular des Fernrohrs an Stelle des Fadenkreuzes befindliche Schieber zur Abblendung des Spectrums besteht aus einem durch zwei s'Gravesand'sche Schneiden gebildeten beweglichen Spalt, dessen Mikrometerschraube ebenfalls mit 100theiliger Messtrommel und Index für die ganzen Trommelumgänge versehen ist, so dass die Breite des übrigbleibenden Theils des abgeblendeten Spectrums direct an der Trommel abgelesen werden kann; 100 Theile der Messtrommel des Ocularspaltes sind = 50 Theilen der grossen Messtrommel der Fernrohrbewegung. Dann befindet sich ferner im Schieber eine runde Oeffnung mit schräge liegenden Kreuzfäden und ist die zulässige seitliche Bewegung desselben so bemessen, dass beim Einschieben der bewegliche Spalt genau an die Stelle des Schnittpunkts des Kreuzfadens tritt. Mit dieser vollkommenen Messvorrichtung ist man nun im Stande, jede beliebige Stelle im Spectrum sofort mit grosser Genauigkeit zu bestimmen; eine Projection der Scala beim Rutherford-Prisma ist wegen der Construction seiner Endflächen nicht möglich; bei Anwendung des 60° Prisma kann auch diese noch benutzt werden. Durch diese Verbesserungen und Veränderungen ist der Apparat sehr leistungsfähig geworden und gestattet die vielseitigste Anwendung. An die Stelle des Doppelspaltes, dessen Schneiden selbstverständlich mit der grössten Sorgfalt gegen äussere Verletzungen geschützt werden müssen, kann jeder Zeit, wo es sich um qualitative Untersuchung von Flammen- oder Funkenspectren handelt, das mit dem einfachen Spalt versehene Rohr eingeschoben werden, die Spaltflächen des letzteren bestehen aus aufgeschrobenen Platinplatten, die daher nie durch Verspritzen kleiner Salztheile corridirt werden können. Beide Spaltrohre sind mit einer Marke versehen, die mit einer anderen auf dem Collimatorrohr befindlichen correspondiren muss, in welchem Falle die Schneiden genau senkrecht stehen und die Fraunhofer'schen Linien in ihrer schwachen Concavität mit den ebenso geschliffenen Spalträndern des Ocularschiebers genau übereinstimmen. Zur Aufnahme der zu prüfenden Flüssigkeit vor [illegible]

dient ein Schulz'sches Trögchen *) und als Träger desselben das in Taf. I. Fig. 3 a und b abgebildete Stativ **). Die Beleuchtung geschieht mit einem Petroleumflachbrenner von 6 Linien Durchmesser, die Lampe wird etwa 15 cm vom Spalt entfernt in einer solchen Höhe aufgestellt, dass beide Spalthälften gleichmässig beleuchtet werden.

In seiner Schrift: Die Anwendung des Spectralapparates zur Photometrie der Absorptionsspectren empfiehlt Vierordt angelegentlichst die Anwendung eines Apparates mit 2 Prismen, wegen der dadurch erzielten grösseren Länge des Spectrums; an einer anderen Stelle spricht er die Vermuthung aus, dass — vorausgesetzt, dass die angewandten Apparate die zu diesen Untersuchungen überhaupt erforderlichen gehörigen Dimensionen und sonstigen Uebereinstimmungen besitzen — die mit verschiedenen Apparaten erhaltenen Messungen übereinstimmende Resultate liefern werden.

Der von Vierordt in dem eben angeführten Werke zu seinen zahlreichen Untersuchungen benutzte Apparat ist ein mittelgrosser Steinheil'scher Spectralapparat mit einem Flintglasprisma von 60° und sechsmaliger Vergrösserung. Derselbe gibt ein Spectrum von nur mässiger Länge, während der meinige mit dem Rutherford-Prisma bei gleicher Ocularvergrösserung ein Spectrum von beinahe doppelter Länge gegenüber einem einfachen 60° Prisma von schwerstem Flintglas gibt.

Als Beweis wie übereinstimmend eine Gehaltsbestimmung von Lösungen derselben Concentration mit verschiedenen Apparaten möglich ist, führe ich hier die Lichtstärkebestimmungen von Chromalaunlösungen von derselben Concentration in derselben Spectralregion an, wie sie Vierordt in seinem Werke: Die Anwendung des Spectralapparates zur Photometrie etc. pag. 97 bestimmt hat.

Absorption in der sensibelsten Region D 11 E — D 50 E des Spectrums der Chromalaunlösungen nach Vierordt.

Chromalaun in Grammen in einem Cubik-Centimeter	Beobachtete Lichtstärke	Extinctions-coëfficient	Absorptions-verhältnisse	Berechnete Salzmenge aus dem Mittelwerth der Absorptionsverhältnisse und den Extinctionscoëfficienten
0,03588	0,1615	0,7917	0,04532	0,3610
0,01794	0,406	0,3915	0,04583	0,01785
0,00897	0,64	0,1938	0,04629	0,008837

*) vide Vierordt: die quantitative Spectralanalyse pag. 116.
**) vide Vierordt: die Anwendung des Spectralapparates etc.

Summe der Salzmengen 0,06279; Summe der Extinctionscoëfficienten 1,3770. Also ist der Mittelwerth des Absorptionsverhältnisses für diese Spectralregion $\frac{0,06279}{1,3770} = 0,04560$.

Absorption in der sensibelsten Region D 11 E — D 30 E des Spectrums der Chromalaunlösungen mit dem Rutherford-Prisma.

Chromalaun in Grammen in einem Cubik-Centimeter	Beobachtete Lichtstärke	Extinctions-coëfficient	Absorptions-verhältniss	Berechnete Salzmenge aus dem Mittelwerth der Absorptionsverhältnisse und den Extinctionscoëfficienten
0,03588	0,1615	0,79170	0,04532	0,03605
0,01794	0,405	0,39255	0,04570	0,01788
0,00897	0,638	0,19518	0,04596	0,008887

Summe der Salzmengen 0,06279; Summe der Extinctionscoëfficienten 1,37943. Also ist der Mittelwerth der Absorptionsverhältnisse für diese Spectralregion $\frac{0,06279}{1,37943} = 0,04553$.

Für die engeren Aufgaben der quantitativen chemischen Spectralanalyse genügt die von Vierordt in seiner Schrift «Die Anwendung des Spectralapparates zur Photometrie der Absorptionsspectren» pag. 153. angegebene abgekürzte Untersuchungsmethode vollständig und kann man der Rauchgläser, deren Anwendung eine sehr zeitraubende Ermittelung der lichtschwächenden Kraft in sämmtlichen Einzelbezirken vorhergehen muss, entbehren. Die passendste Concentration einer gefärbten Flüssigkeit ist diejenige, wenn die übrigbleibende Lichtstärke 20—30 % beträgt, stärker tingirte Flüssigkeiten werden mit einem farblosen Menstruum bis auf diese ungefähr übrigbleibende Lichtstärke verdünnt oder die obere Spalthälfte auf die doppelte ursprüngliche Breite erweitert (0,04 mm = 200 Trommeltheile); schwächer tingirte Flüssigkeiten werden in einer 2 cm dicken Schicht beobachtet oder die obere Spalthälfte auf 50 Theilstriche eingestellt. Selbstverständlich muss dann eine Division resp. Multiplication der beobachteten Lichtstärkewerthe durch 2 erfolgen. Einen grossen Vortheil und wesentliche Verbesserung für die spectrale Photometrie bieten die Schulz'schen Glaströgchen, indem dieselben durch Einschaltung eines farblosen Flintglaswürfels den störenden horizontalen dunklen Streifen an der Grenze der beiden Spectren vermeiden.

Beide Hälften des ungleich lichtstarken Spectrums grenzen jetzt, vorausgesetzt, dass die obere Fläche des Flintglaswürfels, worauf besonders zu achten, horizontal ist, unmittelbar aneinander und können leichter gegenseitig verglichen, resp. gleich lichtstark gemacht werden.

Zur Darstellung einer gleichmässigen Lösung der verschiedenen Indigosorten wurden immer je 0,5 g feingepulverten Indigos mit 5 cc einer concentrirten Schwefelsäure nach der von Mohr in seiner Titrirmethode 1862 p. 172 angegebenen Weise durch Schütteln mit Granaten gelöst und die resultirende Lösung zu 1000 cc verdünnt. Je nach der mehr oder minder starken Färbung der resultirenden Lösung wurde 1 cc derselben alsdann so weit mit Wasser verdünnt, dass die übrigbleibende Lichtstärke 0,20—0,30 betrug. Der Extinctionscoëfficient der übrigbleibenden Lichtstärke als Mittel aus 8—10 Einzelbestimmungen, multiplicirt mit der Verdünnungszahl gab dann den Extinctionscoëfficienten der ursprünglichen Lösung, und da die Extinctionscoëfficienten verschiedener concentrirter Lösungen desselben Körpers die Ausdrücke für die relativen Concentrationen der Flüssigkeiten sind*) in einfacher Proportion den Procentgehalt an reinem Farbstoff (Indigotin) gegenüber einer Normallösung von reinem Indigotin, deren Extinctionscoëfficient = 100 gesetzt wird.

Zur Darstellung einer Normallösung von reinem Indigotin verwandte ich ein von Trommsdorff in Erfurt bezogenes Indigotin cryst. und nahm deren Extinctionscoëfficient = 100 an. Eine in derselben Weise bereitete Lösung aus selbstdargestelltem, sublimirtem Indigotin, welches aber nachträglich nicht durch Extraction mit Alkohol gereinigt worden war, gab einen niedrigeren Extinctionscoëfficienten.

Es würde zu weit führen, alle die einzelnen Lichtstärkebestimmungen der untersuchten Indigosorten aufzuführen. Ich begnüge mich damit, als Beweis für die Genauigkeit der Untersuchungsmethode die einzelnen Lichtstärkebestimmungen der beiden Indigotinsorten in den verschiedenen Verdünnungen aufzuführen und das Resultat der übrigen Bestimmungen tabellarisch zusammenzustellen.

---

*) vide Vierordt: „die Anwendung des Spectralapparates zur Photometrie etc." p. 51.

Normalindigotinlösung aus krystallisirtem Indigotin von Trommsdorff in Erfurt. (0,5 g Indigotin, 5 cc conc. Schwefelsäure: 1000 cc.)

Region des Rutherford-Prisma: C 44 D — C 78 D.

Verdünnung 35	Verdünnung 40	Verdünnung 45
0,195	0,250	0,280
0,200	0,245	0,295
0,200	0,255	0,300
0,210	0,245	0,290
0,205	0,250	0,290
0,215	0,255	0,295
0,205	0,250	0,295
0,200	1,750 : 7 =	0,300
0,210	0,250 Lichtstärke =	0,295
0,210	0,60206 . 40 =	0,300
2,050 : 10 =	24,082	2,940 : 10 =
0,205 Lichtstärke =		0,294 Lichtstärke =
0,68825 . 35 =		0,53166 . 45 =
24,088		23,924

24,088
24,082
23,924
3 : 72,094 = **24,031**

als Mittel aus den drei Verdünnungen der Extinctions-coëfficient der Normalindigotinlösung = **100** %.

Indigotinlösung aus selbstdargestelltem sublimirtem Indigotin, welches aber nachträglich nicht durch Alkohol gereinigt worden war. (0,5 g Indigotin, 5 cc Schwefelsäure: 1000 cc.)

Region des Rutherford Prisma: C 44 D — C 78 D.

Verdünnung 30	Verdünnung 35	Verdünnung 40
0,180	0,240	0,285
0,190	0,250	0,290
0,190	0,240	0,290
0,200	0,230	0,295
0,180	0,240	0,290
0,200	0,230	1,450 : 5 =
0,180	0,240	0,290 Lichtstärke =
0,195	0,250	0,53761 . 40 =
0,180	0,240	21,504
0,195	0,240	
0,195	0,250	
2,085 : 11 =	2,650 : 11 =	
0,189 Lichtstärke =	0,241 Lichtstärke =	
0,72354 . 30 =	0,61979 . 35 =	
21,7062	21,69265	

21,70620
21,69265
21,50400
3 : 84,90285 = **21,63428**

als Mittel aus den drei Verdünnungen als Extinctions-coëfficient der Indigotinlösung = **90,026** %.

Zusammenstellung der Messungsresultate und der daraus berechneten Gehaltsbestimmungen der verschiedenen Indigosorten des Handels an Indigotin.

Beobachtete Region des Spectrums des Rutherford-Prisma: C 44 D — C 78 D.

Indigosorten.	Verdünnung a.	Lichtstärke b.	Extinctionscoëfficient c.	Extinctionscoëfficient der urprünglichen Lösung a×c d.	Mittelwerth e.	Procentgehalt an Indigotin f.
Indigotin, krystallisirt	1/35	0,205	0,68825	24,088		
von Trommsdorf,	1/40	0,250	0,60206	24,082	24,031	100
Erfurt.	1/45	0,294	0,53166	23,924		
Indigotinsublimat, nach-	1/30	0,189	0,72354	21,7062		
träglich nicht mit Al-	1/35	0,241	0,61979	21,6926	21,63428	90,026
kohol gereinigt.	1/40	0,290	0,53761	21,504		
Java, sehr fein.	1/30	0,255	0,59346	17,8038	—	79,09
Bengal, fein.	1/25	0,213	0,67163	16,79075	—	69,87
Bengal, mittel.	1/24,5	0,225	0,64782	15,87129	—	66,04
Guatemala.	1/24,5	0,285	0,54516	13,306	—	55,37
Indigotine, extrafein (Carmin: coeruleum).	1/16	0,241	0,61799	9,88784	—	41,10
Madras.	1/13,5	0,354	0,45100	6,0880	—	25,33
Bengal, ordinär.	1/8	0,205	0,68825	5,506	—	22,87
Manilla, schmutzig hellblau, schwer.	1/3,5	0,210	0,67779	2,472265	—	10,28

Nachschrift: In dieser Zeitschrift **16**, 366 befindet sich eine Arbeit von Salkowski über Indigobestimmung im Harne, in welcher derselbe sich der vergleichenden colorimetrischen Methode gegenüber einer Lösung von bekanntem Gehalt an reinem Indigofarbstoff bedient. Auch hier würde sich die Gehaltsbestimmung wohl leichter und genauer durch quantitative Spectralanalyse ausführen lassen. Sämmtliche Versuchsweisen der vergleichenden Colorimetrie schliessen die insensibelen Farben nicht aus, während die Spectralanalyse den Vorzug hat, gerade die für einen bestimmten Farbstoff sensibelste Spectralfarbe für die Gehaltsbestimmungen benutzen zu können.

Blankenese, Juni 1877.

Eine Reaction auf Citronensäure.

Von

A. Sabanin und Prof. N. Laskowsky.

Sarandinaki*) zeigte zuerst, dass beim Erhitzen des Triäthyläthers der Citronensäure in zugeschmolzenen Röhren auf 110° sich ein dunkelgrünes Pulver bildet; diese Beobachtung wurde später von Kämmerer**) bestätigt. In einer in russischer Sprache erschienenen Dissertation wies Sarandinaki auch darauf hin, dass eine wässerige Auflösung von citronensaurem Ammoniak beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren und späterem Abdampfen einen ähnlichen blaugrünen Körper liefert und glaubte, dass dieses Verhalten der Citronensäure möglicher Weise als empfindliche Reaction zur qualitativen Bestimmung dieser Säure benutzt werden könnte. Näheres über die Empfindlichkeit der Reaction, sowie über die Benutzung derselben gab Sarandinaki nicht an. Eine Arbeit über die optischen Eigenschaften grüngefärbter organischer Substanzen brachte uns auf die Sarandinaki'sche Reaction und liess uns die Anwendbarkeit derselben prüfen.

Erwärmt man in zugeschmolzenen Röhren Citronensäure bei 120° mit einem Ueberschuss von gewöhnlichem Ammoniak, am besten erwies sich das Verhältniss von 5 g Citronensäure auf 30 cc Ammoniak, so nimmt der Inhalt der Röhre nach 6 Stunden eine gelbliche Färbung an und es schwimmen in der Lösung kleine Krystalle,***) giesst man nach dem Abkühlen den Inhalt der Röhre in eine Abdampfschale, so färbt sich derselbe nach einigen Stunden blau, die Krystalle verschwinden und die Intensität der Farbe nimmt fortwährend zu; nach tagelangem Stehen geht die blaue Färbung ins grüne über, später ins schmutzig grüne und endlich verfärbt sich die Lösung ganz. Die grüne Lösung erscheint bei durchfallendem Lichte blau, die blaue ganz dunkelblau. Bei Lichtabschluss tritt die Blaufärbung nur sehr langsam ein. Bei Abschluss der Luft, z. B. unter einer Kohlensäureatmosphäre, bleibt die gelbliche Lösung unverändert. Wird das Erwärmen in zugeschmolzenen Röhren sehr lange fort-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. z. Berlin 1872 p. 1100.
**) Ber. d. deutsch. chem. Ges. z. Berlin 1875 p. 736.
***) Die Krystalle werden nicht immer gebildet und sind nur in geringer Quantität vorhanden.

gesetzt, oder die Temperatur auf 150° erhöht, oder auch die doppelte Menge von Citronensäure auf dieselbe Quantität Ammoniak (10 g auf 30 cc) genommen, so erhält man gleich das grüne Product. Bei schwachem Luftzutritt, z. B. in der geöffneten Röhre, bleibt die gelbliche Flüssigkeit auch bei tagelangem Stehen unverändert. Wird nach dem Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren die gebildete gelbliche Flüssigkeit auf das Wasserbad gestellt, so färbt sie sich sehr schnell blau oder grün, nur ist die Färbung immer weniger intensiv und schmutziger, als beim einfachen Stehen an der Luft. Die Blau- oder Grünfärbung tritt überhaupt erst dann ein, wenn die Flüssigkeit neutral reagirt. Erwärmt man aber die gefärbte Flüssigkeit auf der Lampe bis zum Kochen, so tritt wieder eine Entwickelung von Ammoniak ein und bei längerem Kochen verfärbt sich die Flüssigkeit ganz. Wird in den zugeschmolzenen Röhren die Mischung von Citronensäure und wässerigem Ammoniak höher als auf 160° erwärmt, so tritt die Blau- oder Grünfärbung gar nicht ein. Beim Ansäuern der blauen Lösung mit verdünnter Essigsäure erscheint eine röthlich-violette Färbung, neutralisirt man die Säure, so tritt die ursprüngliche Färbung wieder ein. Das Isoliren des Farbstoffes ist uns bis jetzt nicht gelungen, derselbe ist in Wasser sehr löslich, in Alkohol fast nicht und in Aether und Benzol unlöslich.

Wiederholte Versuche überzeugten uns von der Empfindlichkeit der beschriebenen Reaction, 10 mg Citronensäure mit 2 — 3 cc Ammoniak übergossen und in einem gewöhnlichen, möglichst kleinen Probirkölbchen zugeschmolzen, so dass über der Flüssigkeit nur ein sehr kleiner freier Raum blieb, gaben nach sechsstündigem Erwärmen im Trockenschranke bei 110—120°, beim Stehen an der Luft in kleinen Abdampfschälchen immer intensiv blau oder grün gefärbte Producte. Mit 5 mg Citronensäure gelingt die Reaction nicht immer. Da Oxalsäure, Weinsäure und Aepfelsäure, wie bekannt, nie bei ähnlicher Behandlung gefärbte Producte geben, was wir übrigens noch experimentell prüften, so liess sich erwarten, dass das Vorhandensein dieser Säuren, dem Zustandekommen der beschriebenen Reaction auf Citronensäure nicht hinderlich sein würde; und wirklich trat die Reaction auch dann noch immer unfehlbar ein, wenn selbst die Menge der übrigen Säuren um 10 Mal die Menge der Citronensäure übertraf, nur mussten jedesmal nicht weniger als 10 mg Citronensäure angewandt werden. Beim Zugegensein von Weinsäure erhielten wir übrigens nur immer die grüne Färbung. Von denen der Citronensäure verwandten Säuren, gab ganz ähnliche, sogar noch reiner

gefärbte Producte die Aconitsäure, während bei der Itaconsäure die Reaction nicht eintrat.

Zur Erkennung der Citronensäure in Fruchtsäften lässt sich die angegebene Reaction auch gebrauchen, nur wird der einzuschlagende Weg bedeutend umständlicher, da frische Fruchtsäfte erst gereinigt und die Citronensäure in eine concentrirtere Form gebracht werden muss. Bedenkt man aber, dass die Reactionen auf Citronensäure im Gemenge mit anderen Fruchtsäuren überhaupt nicht sehr scharf, so zeigt sich auch hier der Werth des von uns vorgeschlagenen Verfahrens. Am besten gelang die Erkennung auf folgendem Wege: Der ausgepresste, mit etwa gleichem Volum Alkohol versetzte und nach mehreren Stunden von dem Niederschlag abfiltrirte Fruchtsaft wurde mit Bleiacetat im Ueberschuss behandelt, der gebildete Niederschlag gewaschen und mit Ammoniak im Ueberschuss übergossen, die Lösung bis zur Entfernung des Ammoniaks abgedampft, hierauf mittelst Schwefelwasserstoffs zerlegt, darauf das Schwefelblei abfiltrirt, der überschüssige Schwefelwasserstoff entfernt, zu der Lösung essigsaurer Baryt im Ueberschuss zugesetzt und der sich absetzende Niederschlag nebst überstehender Flüssigkeit gekocht, sobald er sich gesetzt, auf dem Filter gewaschen, dann mittelst Schwefelsäure zersetzt, die überstehende Flüssigkeit eingedampft und zuletzt mit einem Ueberschuss von Ammoniak übergossen in angegebener Weise in zugeschmolzenen Röhren erwärmt u. s. w. Man könnte freilich einwenden, dass ja schon beim Ueberführen der Citronensäure in das Barytsalz das von Kämmerer*) zur Erkennung der Citronensäure vorgeschlagene charakteristische Barytsalz sich bilde und so die weitere Prüfung auf Citronensäure ganz überflüssig werde. Leider fanden wir aber, dass die von Kämmerer vorgeschlagene Reaction nur dann gelingt, wenn man wirklich mit reiner Citronensäure oder ihren Salzen arbeitet; aus den Fruchtsäften gelang es uns nie das Salz $(C_6 H_5 O_7)_4 Ba_6 + 7 H_2O$ zu erhalten und bildete sich nur immer das weniger charakteristische nadelförmige Salz $(C_6 H_5 O_7)_2 Ba_3 + 5 H_2O$. Mittelst der von uns vorgeschlagenen Reaction wurde mit Leichtigkeit die Anwesenheit von Citronensäure in dem Safte der Apfelsine, der Krausbeere und der Johannisbeere nachgewiesen, trotz der Angabe Rochleder's fanden wir in den Aepfeln keine Citronensäure und zeigte weder unsere noch die anderen Reactionen auf Citronensäure die Anwesenheit derselben in den Aepfeln an. Jeden-

*) Diese Zeischrift 8, 298.

falls ist die vorgeschlagene Reaction nur der Citronensäure und Aconitsäure eigenthümlich und so charakteristisch, dass sie gewiss da angewandt werden kann, wo bei kleinen Mengen die anderen Reactionen auf Citronensäure zweifelhaft.

Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure.

Von

Dr. **Wilhelm v. Miller,**
Privatdocent.

Der Fresenius-Will'sche Apparat zur indirecten Bestimmung der Kohlensäure wurde durch die Abänderung, welche Mohr daran angebracht hat, compendiöser und leichter und es können nun auch Kohlensäurebestimmungen auf feineren Wagen damit ausgeführt werden. Ein Uebelstand ist nur, dass wenn die Säure aus der Kugelpipette ausgeflossen ist, das Kölbchen leicht nach der Seite des Chlorcalciumrohres umkippt. Ueberdies hat der Apparat, wie auch der ursrüngliche Fresenius-Will'sche einen Kautschukstopfen oder Kork, der durch Wasseranziehung und -Abgabe die Resultate beeinträchtigt. In dieser letzteren Beziehung ist der Geissler'sche Apparat, der ganz aus Glas ist, besser, aber er ist sehr theuer, zerbrechlich und kann nicht vollständig zerlegt werden.

Ich habe diese Nachtheile zu vermindern gesucht, indem ich den nebenstehend in Fig. 1 und 2 abgebildeten Apparat construirte.

Er hat zwar auch einen Kork, aber dieser steht nicht mit der Luft in Berührung. Die übrigen Theile desselben sind (bei d, e, f) eingeschliffen und können leicht auseinandergenommen und gereinigt werden.

Das Gefäss (A) für die Säure ist im Innern des Chlorcalciumrohrs (B) und dadurch der Apparat sehr stabil geworden. In den unteren Theil des Chlorcalciumrohres ist ein dreifach durchlöcherter Kork (C) eingepasst. Durch die mittlere Oeffnung desselben geht die kleine Pipette, durch die seitlichen Durchbohrungen (in welche kleine Röhrchen gesteckt sind) entweicht die Kohlensäure in den Chlorcalciumraum.

Füllung des Apparates: Man schiebt die Pipette (A) in das umgekehrte Chlorcalciumrohr (B) ein und füllt nun dieses in üblicher Weise

mit Chlorcalcium; (erst Baumwolle, dann Chlorcalcium, dann wieder Baumwolle) zuletzt schiebt man den Kork über das herausragende Ende der Pipette und verschliesst damit das Chlorcalciumrohr. Im Uebrigen verfährt man wie gewöhnlich. Der ganze Apparat wiegt, wenn alle seine Theile beschickt sind, etwa 45 g.

Fig. 1.

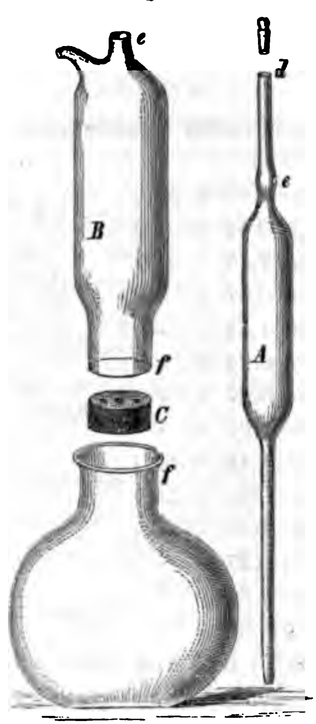


Fig. 2.



Herr Rainer führte Analysen von kohlensaurem Natron und kohlensaurem Kalk aus:

0,2707 g CO_3Na_2 verloren 0,1118 g CO_2 = 41,30 % berechnet 41,50,
0,5202 g CO_3Ca verloren 0,2293 g CO_2 = 44,08 % berechnet 44,00.

München, Erlenmeyers Laborat.

Zur Trennung von Eisen und Mangan.

Briefliche Mittheilung

von

G. Matzurke.

Mit vielem Interesse verfolgte ich die Abhandlung über die Trennung des Eisens und Mangans von C. Stöckmann in dieser Zeitschrift **16**, 172. Die dortselbst niedergelegten Resultate harmoniren vollständig mit den hier erhaltenen.

Im Folgenden theile ich Ihnen einzelne hierselbst ausgeführte Mangan-Bestimmungen in verschiedenen Roheisen mit:

Roheisen	Filtrat	Gehalt	Summe
1) Giesserei-Roheisen	1. Filtrat	= 1,93 % Mn	= 2,35 % Mn.
	2. «	= 0,42 « «	
2) Weisses Puddelroheisen	1. «	= 2,10 « «	= 2,47 « «
	2. «	= 0,37 « «	
3) desgl.	1. «	= 1,62 « «	= 1,88 « «
	2. «	= 0,26 « «	
4) Spiegeleisen	1. «	= 5,27 « «	= 5,89 « «
	2. «	= 0,62 « «	
5) Bessemereisen	1. «	= 4,15 « «	= 4,66 « «
	2. «	= 0,51 « «	
6) Graues Puddeleisen	1. «	= 3,01 « «	= 3,28 « «
	2. «	= 0,27 « «	
7) desgl.	1. «	= 2,64 « «	= 3,00 « «
	2. «	= 0,36 « «	

Die in der brieflichen Mittheilung von C. Krämer, diese Zeitschr. **16**, 334, gegebenen Vorschriften in Betreff guten Auswaschens und Zusatz von 1—2 Tropfen verdünnter Essigsäure nach dem Neutralisiren mit kohlensaurem Natron wurden hier sofort versucht, leider aber nicht die von ihm prophezeiten Resultate erhalten.

Roheisen	Filtrat	Gehalt	Summe
1) Weissstrahliges Puddelroheisen	1. Filtrat	= 3,18 % Mn	3,94 % Mn.
	2. «	= 0,76 « «	
2) Spiegliges Stahlroheisen	1. «	= 3,25 « «	3,76 « «
	2. «	= 0,51 « «	
3) Graues Holzkohlenroheisen	1. «	= 1,52 « «	1,81 « «
	2. «	= 0,29 « «	

Borsigwerk (Oberschlesien), den 27. Aug. 1877.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

H. Fresenius.

Ueber die Anwendung der Glaswolle und der Baumwolle zum Filtriren. Seit einiger Zeit bedient man sich zum Filtriren, namentlich auch bei verschiedenen quantitativen Bestimmungen nicht selten der mit Asbest, Sand, Glas oder Glaswolle beschickten Filtrirröhrchen*) anstatt der in Trichter eingelegten Papierfilter.

Franz Stolba**) benutzt zu genanntem Zweck gleichfalls häufig Glaswolle, vielfach aber auch Baumwolle und theilt die von ihm hinsichtlich dieser beiden Filtrirmaterialien gemachten Erfahrungen mit. Die von dem Verfasser benutzte Glaswolle ist von Paul Weisskopf zu Morchenstern in Böhmen***) geliefert und beziehen sich seine Mittheilungen nur auf dieses Product; die von ihm angewandte Baumwolle ist die gewöhnlich zu chirurgischen Zwecken dienende, mechanisch gereinigte Sorte, welche bei jedem Materialisten zu haben ist.

Zum Filtriren mit Glaswolle bedient sich Stolba des in Fig. 3 in halber Grösse abgebildeten Filtrirröhrchens, das von den bisher üblichen †) nur wenig abweicht. Der Apparat darf nicht zu dünn im Glase sein und der untere röhrenförmige Theil muss so lang sein, dass er beim Einsetzen in die Bohrung eines Kautschukstopfens unten genügend herausragt. Die Füllung dieses unteren Theiles mit Glaswolle wird folgendermaassen bewerkstelligt.

Fig. 3.

Man nimmt eine entsprechende Quantität Glaswolle und bringt dieselbe unter stetem Drehen mittelst einer Pincette in den unteren Theil des Röhrchens bei a so ein, dass die Glaswolle spiralförmig gedreht erscheint. Hierauf drückt man dieselbe mittelst eines platten Eisenstäbchens kräftig zusammen. Man bringt nun in ganz

*) Vergl diese Zeitschrift 7, 84; 8, 154; 13, 44 sowie R. Fresenius, Anleitung zur quantitat. chem. Analyse 6. Aufl. I, 101 u. 102.

**) Sitzungsber. d. k. böhm. Gesellsch. d. Wissensch.; vom Verf. eingesandt.

***) Vergl. diese Zeitschrift 13, 44.

†) Vergl. R. Fresenius, Anleitung zur quantit. chem. Analyse 6. Aufl. I, 101.

gleicher Art noch eine zweite Schicht bei b ein, ferner eine dritte oberste bei c, welche letztere man jedoch in ganz lockerem Zustande belässt.

Der Verfasser hat sich durch wiederholte Versuche davon überzeugt, dass beim Durchfiltriren durch ein in dieser Art vorgerichtetes Filter keine Glasfaser mitgerissen wird.

Mag man es nun vorziehen, das Filter zunächst mit Wasser auszuwaschen oder nicht, so trocknet man dasselbe in der Wärme, wägt nach dem vollständigen Erkalten im Exsiccator und hebt die zweckmässig numerirten Filter zum Gebrauch auf.

Man kann in den betreffenden Fällen das Filtriren durch Anwendung von Luftdruck bedeutend beschleunigen, wobei man jedoch die Vorsicht beobachten muss, die Flüssigkeit anfänglich freiwillig filtriren zu lassen und alsdann unter allmählicher Steigerung unter einem nicht allzuhohen Drucke zu filtriren.

Die Erfahrung lehrt, dass man bei Anwendung dieser Filter ausserordentlich wenig Waschflüssigkeit braucht, weil die zu waschende Oberfläche klein ist und die Flüssigkeiten einander rasch verdrängen. Ist der Niederschlag gehörig ausgesüsst, was man durch Prüfung des Filtrates erfahren kann, so trocknet man an einem passenden Orte bis zum constanten Gewichte und bei bestimmter Temperatur und erfährt aus der Gewichtsdifferenz das Gewicht des Filterinhalts. Hat man es mit Stoffen zu thun, welche hygroskopisch sind, so empfiehlt Stolba folgendermaassen zu operiren. Man bestimmt das Gewicht des leeren Filters nebst 2 oder 3 so grossen Blättchen von Stanniol, dass man den offenen Theil des Trichters hiermit dicht schliessen kann, trocknet das unbedeckte Filter und schliesst es noch warm mit der Stanniolkappe, worauf man das Ganze nach dem Erkalten (im Exsiccator) wägt und diesen Versuch mit dem erzielten constanten Gewichte vollendet. Bei löslichen Niederschlägen kann man den Niederschlag durch Behandlung mit heissem Wasser völlig entfernen, das Filter trocknen und neuerdings zu quantitativen Bestimmungen verwenden.

Verf. hat z. B. in einem bestimmten Falle ein sehr sorgfältig zugerichtetes Glasfilter in dieser Art 12mal hintereinander zur Bestimmung des Kaliums als Kaliumplatinchlorid verwenden können.

Um eine noch nicht ausprobirte Sorte von Glaswolle mit Beruhigung zu quantitativen Bestimmungen in solchen Fällen verwenden zu können, wo man befürchtet, durch Verlust an Glassubstanz (welche in Auflösung gehen könnte) unrichtige Resultate zu erhalten, ist es nothwendig, durch

quantitative Bestimmungen an gehörig vorgerichteten Glasfiltern die Widerstandsfähigkeit gegen die betreffende Flüssigkeit zu bestimmen.

Die von Stolba verwendete Sorte von Glaswolle trat während der Versuchsdauer an Wasser und schwache Säuren nur unwägbare Spuren Glassubstanz ab. Mit Berücksichtigung dieses Umstandes ist es einleuchtend, dass bei dem kleinen Gewichte der vorgerichteten Apparate (die des Verfassers wiegen gefüllt gegen 7 g) auch sehr kleine Mengen von Substanz scharf bestimmt werden können.

Der Verfasser bediente sich der Glaswolle-Filter namentlich bei der Bestimmung von Kalium als Kaliumplatinchlorid, von Antimon als Schwefelantimon oder metallisches Antimon, von Blei als schwefelsaures Bleioxyd, von Silber als Chlorsilber, sowie endlich zur Bestimmung ganz kleiner Mengen von Kieselsäure und Phosphorsäure. Die kleinen Quantitäten von Kieselsäure trocknete er bei 150⁰ und brachte den Wassergehalt mit 5 % in Rechnung. Die minimalen Mengen von Phosphorsäure wog Stolba als phosphormolybdänsaures Ammon, nach dem Auswaschen mit der eben nur genügenden Menge schwacher Salpetersäure und dem Trocknen bei 100⁰; der Gehalt des Niederschlages an Phosphorsäure wurde zu 3 % angenommen.

Die Baumwolle wendet der Verfasser stets in Verbindung mit gewöhnlichen Glastrichtern an. Eine entsprechende Quantität Baumwolle wird mit Wasser befeuchtet, stark zusammengedrückt und mittelst eines Stäbchens in den Hals des Trichters fest eingedrückt, so dass das fertige Bäuschchen ungefähr erbsengross ist. Hierauf bringt man eine etwa halb so grosse Schicht Baumwolle, welche nur lose zusammenhängt. Der Trichter wird mittelst eines geeigneten Stopfens auf eine Flasche gesetzt, die mit einer kräftig wirkenden Saugvorrichtung in Verbindung steht. Wenn nöthig, extrahirt man das Baumwollfilter durch Behandlung mit schwachen Säuren und nachheriges Auswaschen. Hat man eine weingeistige Flüssigkeit zu filtriren, so befeuchtet man das Filter mit Spiritus, ehe man die betreffende Filtration vornimmt.

Man bringe zunächst die klare Flüssigkeit auf's Filter und steigere den Luftdruck nur allmählich. Das Aussüssen erfordert auch hier sehr wenig Waschflüssigkeit, was insbesondere in jenen Fällen sehr erwünscht ist, wo gelatinöse Niederschläge zu filtriren sind, die nur schwierig ausgewaschen werden können.

So pflegt der Verfasser z. B. seit längerer Zeit die Niederschläge von Kieselfluorkalium oder -natrium, welche acidimetrisch bestimmt wer-

den sollen, durch Baumwolle zu filtriren und auf dem Baumwollfilter auszuwaschen, weil dieses leichter erfolgt, als bei Anwendung eines Papierfilters.

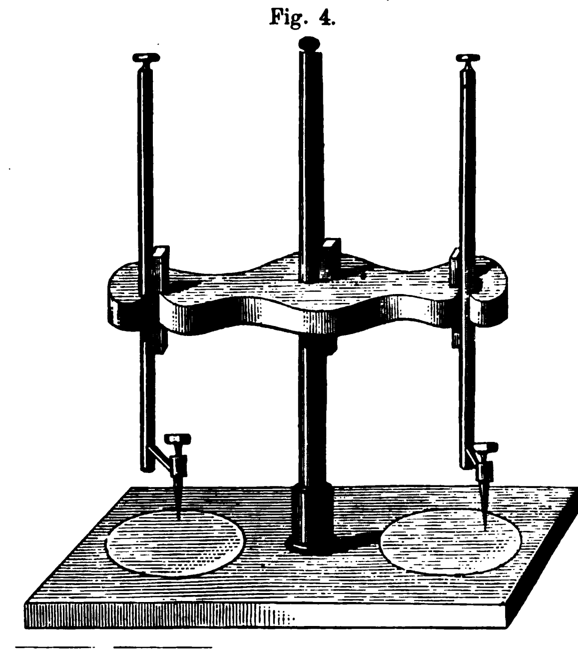
Auch den Niederschlag von phosphorsaurer und arsensaurer Ammon-Magnesia kann man behufs seiner Bestimmung durch Alkalimetrie auf einem solchen Filter sammeln und daselbst auswaschen.

Ist das Auswaschen vollendet, so stösst man mittelst eines Messingstäbchens (durch den Hals) die beiden Baumwollstopfen in die vorbereitete Schale o. d. g., spült die am Trichter sitzenden Theilchen vollständig ab und schreitet zu den weiteren Operationen, z. B. der Titration, die man wo thunlich bei Anwendung heissen Wassers vornimmt, da sich die Baumwollstopfen hier rasch vertheilen.

Ein gut vorgerichtetes derartiges Baumwollfilter hält nicht nur jede Spur des Niederschlages vollständig zurück, sondern filtrirt auch bei Anwendung eines entsprechenden Druckes mit befriedigender Schnelligkeit, obgleich nie so rasch wie ein Papierfilter.

Bürettenhalter, Filtrirgestelle, Klemmen ohne Metall und Schrauben hat F. J. P. van Calker*) beschrieben.

Fig. 4.



Die gebräuchlichen Bürettenhalter sind nach Ansicht des Verfassers mit verschiedenen Uebelständen behaftet, insofern sie entweder der Bürette keinen festen, verticalen Stand geben, oder dieselbe nicht, gefüllt und mit Quetschhahn versehen, herauszunehmen und einzusetzen gestatten, oder doch, wie die hölzernen und metallenen Klemmen, die Unbequemlichkeiten

*) Dingler's pol. Journ. 225, 84.

von Schrauben besitzen. Dies machte eine andere Construction wünschenswerth und veranlasste den Amanuensis des chemischen Laboratoriums der höhern Bürgerschule zu Arnheim, A. Bosch, *) den im Folgenden beschriebenen einfachen Apparat anzufertigen.

Aus Fig. 4 ist im Allgemeinen die einfache Einrichtung des ganz in Holz ausgeführten Apparates mit zwei in die Fussplatte eingelegten weissen Porzellanplatten ersichtlich. Zur näheren Erläuterung des bei dem Bürettenhalter zur Erzielung einer bequemen Feststellung, Verschiebung, Drehung und Herausnahme der Bürette angewandten Princips dient Fig. 5. Der runde mit Tuch ausgelegte Ausschnitt o des Bürettenhalters hat seitlich die dreiseitige Erweiterung e e i i, die nach unten etwas schmäler ausläuft, und in welche ein Holzkeil k, der auf seiner ausgehöhlten, der Bürette zugekehrten Seite mit Tuch belegt ist, genau einpasst. Vorn ist der Ausschnitt o so weit offen, dass man die Bürette bequem ein- und ausbringen kann. Ein geringer Druck auf den Keil von oben genügt, die Bürette fest zu setzen, während ein Druck auf den Keil von unten die Bürette sogleich freigibt, um sie herausnehmen zu können. Ganz auf dieselbe Weise ist der Bürettenhalter an dem Stabe des Stativs drehbar und verschiebbar befestigt, nur ist der runde Ausschnitt hier vollkommen geschlossen.

Fig. 5.

Fig. 6.

Dasselbe Princip der Holzkeile lässt sich zweckmässig auch auf Filtrirgestelle, einarmige, wie Fig. 6 andeutet, oder zweiarmige, ähnlich wie Fig. 4, sowie in verschiedener Weise auf Construction von Klemmen anwenden. Für grössere Laboratorien dürfte es dann rathsam sein, die Bürettenhalter, Trichterringe und Klemmen zum Aufschieben auf ein und dasselbe Stativ, z. B. das Filtrirgestell der Praktikanten, anfertigen zu lassen.

*) Derselbe ist bereit die von van Calker beschriebenen Halter, Gestelle etc. zu liefern.

Als Indicator für die Acidimetrie und Alkalimetrie hat Fr. Krüger*) das Fluoresceïn empfohlen. Die bekannte prachtvolle Fluorescenz seiner Lösungen verschwindet plötzlich bei Anwesenheit der kleinsten Spur freier Säure und wird durch freies Alkali sofort wieder hervorgebracht. Nach Angabe des Verfassers sind diese Uebergänge so scharf und charakteristisch, dass hierbei ein Zweifel über die Reaction einer Flüssigkeit durchaus nicht entstehen kann. Hierzu kommt noch, dass freie Kohlensäure, die ohne jede Einwirkung auf das Fluoresceïn ist, seine Brauchbarkeit in keiner Weise beeinträchtigt. Besonders empfehlenswerth soll dasselbe bei farbigen Lösungen sein — wenn ihre Farbe nicht zu stark ist — indem hier das Verschwinden und Wiedererscheinen der Fluorescenz fast stärker hervortritt, als bei farblosen Flüssigkeiten.

Unanwendbar ist dagegen das Fluoresceïn bei Anwesenheit von freier Essigsäure, welche dasselbe auch mit Fluorescenz löst; ferner ist seine Verwendung dann nicht empfehlenswerth, wenn feine weisse Niederschläge in farblosen Lösungen suspendirt sind wie z. B. beim Titriren von Schwefelsäure mit Baryt, da die suspendirten Niederschläge die Fluorescenz verdecken und man dieselben erst absitzen lassen müsste, ehe man durch den Indicator die Reaction erkennen könnte.

E. Luck zieht das von ihm als Indicator empfohlene Phenolphtaleïn dem Fluoresceïn bei weitem vor. (Vergl. diese Zeitschrift **16**, 332).

Zur Aufarbeitung der Uranrückstände von Phosphorsäurebestimmungen haben zuerst W. Knop**) und dann E. Reichardt***) Verfahrungsweisen angegeben. W. Jani†) hat diese beiden Methoden geprüft, auf ihre Uebelstände aufmerksam gemacht und ein neues Verfahren empfohlen. Später hat E. Reichardt††) eine andere Methode vorgeschlagen und eine weitere endlich A. Gawalovski.†††)

F. Strohmer§) hat unter Mitwirkung von A. Klauss die erwähnten Methoden sämmtlich anzuwenden versucht, war aber von keiner

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **9**, 1572.

**) Chem. Centralbl. 1865 p. 161.

***) Diese Zeitschr. **8**, 116.

†) Diese Zeitschr. **11**, 71.

††) Diese Zeitschr. **13**, 310.

†††) Diese Zeitschr. **15**, 292.

§) Organ. f. Rübenzucker-Industrie in d. österr.-ungar. Monarchie, Juniheft 1877; vom Verfasser eingesandt.

derselben völlig befriedigt. Hinsichtlich der ältesten beiden Methoden von Knop und Reichardt schliesst er sich den Ausführungen Jani's*) an. Die von letzterem empfohlene Methode gibt nach des Verfassers Erfahrungen ganz gute Resultate, allein das Arbeiten mit fast concentrirter Schwefelsäure und concentrirter Natronlauge, sowie das lange Einleiten von Kohlensäure machen auch dieses Verfahren zu einem sehr complicirten und daher in vielen Fällen nicht anwendbaren.

Die zweite der von Reichardt vorgeschlagenen Methoden besteht darin, dass man die saure Lösung der Rückstände mit Soda versetzt und, nachdem man das Eisenoxyd und andere Verunreinigungen abfiltrirt hat, in dem Filtrat die Phosphorsäure von dem Uran mit Magnesiummischung trennt. In der von der phosphorsauren Ammonmagnesia abfiltrirten Flüssigkeit wird dann das Uranoxyd mit Ammon abgeschieden. Der Verfasser erklärt dies Verfahren für ungeeignet, weil 1) mit der phosphorsauren Ammonmagnesia immer ein beträchtlicher Theil des Urans als Uranoxyd-Ammoniak mit herausfällt und 2) die überschüssig zugesetzte Magnesia bei der nachherigen Abscheidung des Urans durch Ammoniak zum Theil mit niedergeschlagen wird.**)

Gawalovski's Verfahren beruht auf der Löslichkeit des phosphorsauren Uranoxydes in kohlensaurem Ammon. Von den mit Wasser gewaschenen Rückständen wird so viel in eine gesättigte Lösung von kohlensaurem Ammon eingetragen als noch davon gelöst wird, dann filtrirt man von den ungelöst bleibenden, namentlich etwa vorhandenes Eisen enthaltenden Verunreinigungen ab. Das klare Filtrat wird zur Ausfällung der Phosphorsäure mit Ammon und Magnesiumgemisch versetzt. Nach 10—12stündigem Stehen wird der Niederschlag abfiltrirt und das Filtrat, welches das Uran an kohlensaures Ammon gebunden enthält, bis auf das halbe Volum eingedampft, mit Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt, alle Kohlensäure verjagt und schliesslich mit Aetzammoniak das Uranoxyd gefällt, welches nach dem Filtriren und Auswaschen direct in Essigsäure gelöst wird.

Der Verfasser bemerkt hierzu Folgendes:

«Diese Methode liesse an Einfachheit gewiss nichts zu wünschen übrig, wenn nicht der grosse Uebelstand wäre, dass sich das Uranphosphat im getrockneten Zustande in kohlensaurem Ammon ungemein lang-

*) Diese Zeitschr. 11, 71.

**) Vergl. R. Fresenius, Anleitung z. quantit. chem. Analyse 6. Aufl. I. p. 296 und Graham-Otto 4. Aufl. Bd. III. p. 83.

sam auflöst, ja selbst in frischem Zustande der Rückstände die Lösung derselben nur langsam und unvollkommen von Statten geht. Dies ist besonders unangenehm, wenn grössere Mengen, was ja auch immer der Fall sein wird, zu verarbeiten sind.

Auch enthält der Niederschlag von phosphorsaurer Ammonmagnesia immer Uran und das schliesslich gefällte Uranoxyd-Ammon, wie bei dem Verfahren von E. Reichardt, fast die ganze überschüssig zugesetzte Magnesia. Die bereits fertigen Lösungen des essigsauren Urans trüben sich denn auch immer von nach und nach ausgeschiedener Magnesia.»

Strohmer hat sich, da ihm wie erwähnt die bisher vorgeschlagenen Verfahrungsweisen nicht geeignet erschienen, bemüht, eine einfachere und schneller zum Ziele führende Methode aufzufinden. Dabei ging er von der von Knop und Arendt*) vorgeschlagenen, auch von H. Rose schon angewendeten Methode der quantitativen Trennung der Phosphorsäure von Uranoxyd aus, welche darin besteht, dass man das Uranphosphat mit einer Mischung von kohlensaurem Natron und Cyankalium schmilzt, wodurch das Uranoxyd ($Ur_2 O_3$) zu im Wasser unlöslichem Uranoxydul (Ur O) reducirt wird, während die Phosphorsäure mit Natron das im Wasser sehr leicht lösliche phosphorsaure Natron bildet. Dieses Princip versuchte er nun auf die Verarbeitung der Uranrückstände anzuwenden. Statt der Mischung von kohlensaurem Natron und Cyankalium wendete er kohlensaures Natron-Kali, dem etwas Holzkohlenpulver beigemengt war, an. Die Reduction gelang dabei ganz gut und konnte so von der Zuhülfenahme des kostspieligen Cyankaliums Umgang genommen werden. Da bei diesem Vorgange das in den Rückständen immer enthaltene Eisen mit dem Uranoxydul zurückbleibt, so geht es beim nachherigen Auflösen des letzteren in Säure mit in Lösung und wird beim Fällen des Urans mit Ammoniak ebenfalls wieder mitgefällt. Es musste daher ein Mittel gefunden werden, das Eisen zu entfernen, wenn man nicht die für Titrationen schlecht brauchbaren eisenhaltigen Lösungen von essigsaurem Uranoxyd erhalten will. Dieses Mittel wurde in der von Pisani**) vorgeschlagenen Methode der Trennung des Uranoxydes von Eisenoxyd durch kohlensaures Ammon, in welchem ersteres Oxyd löslich, letzteres aber unlöslich ist, gefunden.

Das Verfahren des Verfassers ist folgendes. Die getrockneten und gepulverten Rückstände werden mit der vierfachen Menge von kohlen-

*) Chem. Centralblatt 1856, p. 773.

**) Compt. rend. 52, 106.

saurem Natron-Kali, dem man vorher etwas Holzkohlenpulver beigemengt hat, innig gemischt und in einem Porzellan- oder einem hessischen Tiegel, je nachdem es die Menge der zu verarbeitenden Rückstände erfordert, längere Zeit hindurch, etwa eine halbe Stunde, von der gänzlichen Verflüssigung der Masse an gerechnet, geschmolzen. Am vortheilhaftesten ist es, wenn man sich zu dieser Operation eines eisernen Tiegels bedienen kann, da sich in demselben keine kieselsauren Alkalien, welche das Auslaugen der Schmelze erschweren, bilden können. Die Dauer des Schmelzens hängt jedoch ebenfalls von der Menge der Rückstände ab; bald wird man mehr, bald weniger Zeit dazu brauchen. Nach dem Erkalten, wo die ganze Masse eine gleichmässige, braune Farbe angenommen haben muss, wird mit heissem Wasser, in welchem die Schmelze sich sehr leicht vertheilt, ausgelaugt und dann filtrirt. Der Rückstand wird gut mit Wasser gewaschen. Am besten ist es, diese Operation so lange fortzusetzen, bis das Waschwasser keine Reaction auf Natron zeigt. Den ausgelaugten Rückstand löst man noch auf dem Filter in salpetersäurehaltiger Salzsäure und die durch das Filter klar ablaufende Lösung versetzt man nun mit Ammon im Ueberschuss, wodurch alles Uran als Uranoxyd-Ammon und das Eisen als Eisenoxydhydrat gefällt wird. Den Niederschlag wäscht man durch Decantation, filtrirt und behandelt denselben nach vollständigem Waschen mit einer gesättigten Lösung von k o h l e n s a u r e m A m m o n.

Die Lösung des Uranoxyd-Ammons geht sehr schnell und gut von Statten. Von dem ungelöst gebliebenen Eisenoxydhydrat etc. wird nun abfiltrirt, das Filtrat eingeengt und durch Zusatz von Salzsäure und Erwärmen sämmtliche Kohlensäure verjagt. Aus der klaren, sauren Lösung fällt man nun das Uranoxyd wiederum mit Ammon als Uranoxyd-Ammon, welches man filtrirt, gut mit Wasser auswäscht und dann in Essigsäure löst. Die Lösung kann dann unmittelbar zur Titerstellung benützt werden.

Man kann auch die Lösung des Urans in kohlensaurem Ammon, nachdem man von den Verunreinigungen abfiltrirt hat, zur Trockne eindampfen und den Rückstand glühen, wodurch man grünes Uranoxyduloxyd ($Ur_3 O_4$) erhält. Diese Verbindung ist in Salzsäure sehr schwer löslich und kann daher mit verdünnter Salzsäure gewaschen und nach Verdrängung der letzteren durch Wasser in Salz- und Salpetersäure gelöst werden. Wird aus dieser Lösung das Uran mit Ammon gefällt, der Niederschlag gewaschen und dann in Essigsäure gelöst, so kann man auf diese Weise fast chemisch reines essigsaures Uranoxyd erhalten.

Nach diesem Verfahren wurden im Laboratorium der Wiener Versuchsstation des Central-Vereines für Rübenzucker-Industrie bereits grössere Mengen von Uranrückständen verarbeitet und immer sehr gute Resultate erhalten. Um jedoch zu erfahren, ob die angewendeten Trennungen scharf vor sich gehen und der Verlust an Uran kein bedeutender ist, führte der Verfasser zwei Versuche mit kleineren Mengen quantitativ aus. Zu diesem Zwecke wurde ganz reines und trockenes phosphorsaures Uranoxyd dargestellt und eine gewogene Menge desselben mit kohlensaurem Natron-Kali und Holzkohlenpulver geschmolzen, die Schmelze ausgelaugt und in der Lauge die Phosphorsäure nach Sonnenschein mittelst molybdänsauren Ammons bestimmt. In dem ausgelaugten Schmelzrückstande, welcher alles Uran enthalten muss, das zur Neudarstellung von essigsaurem Salz verwendet wird, wurde dasselbe als Uranoxyduloxyd bestimmt.

Zu dem ersten Versuche wurden 2 g phosphorsaures Uranoxyd = 1,6018 g Uranoxyd + 0,3982 g Phosphorsäure verwendet. Diese Menge lieferte 2,3430 g Uranoxyduloxyd entsprechend 1,5917 g Uranoxyd.

Aus dem Filtrat der Schmelze wurden: 0,6096 g pyrophosphorsaure Magnesia entsprechend 0,3901 g Phosphorsäure erhalten.

Bei dem zweiten Versuch wurden 5 g phosphorsaures Uranoxyd = 4,0045 g Uranoxyd + 0,9955 g Phosphorsäure verwendet. Diese gaben in der Schmelze 5,888 g Uranoxyduloxyd entsprechend 4,0000 Uranoxyd, und im Filtrat 1,5475 g pyrophosphorsaure Magnesia entsprechend 0,9904 g Phosphorsäure.

Um Natriumamalgam leicht und gefahrlos darzustellen lässt Henry Napier Draper*) zu unter Paraffin geschmolzenem Natrium das Quecksilber in dünnem Strahl zufliessen. Die Menge des Quecksilbers ist verschieden zu bemessen, je nachdem man festes oder flüssiges Natriumamalgam zu bereiten wünscht. Das feste Amalgam erstarrt früher als das Paraffin, so dass letzteres abgegossen werden kann. Die letzten Reste des Paraffins entfernt man durch Waschen mit Petroleumäther.

*) Chem. News **33**, 94.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Fresenius.

Ueber die Spectren der chemischen Elemente und ihrer Verbindungen. G. Ciamician *) hat von einer Reihe von Verbindungen Verbindungsspectra erhalten und findet in Uebereinstimmung mit Lockyer, dass dieselben sowie die Spectra erster Ordnung der Elemente ausschliesslich aus Bändern bestehen. Weiter kommt er zu dem Schlusse, dass den Molecülen und den Moleculargruppen Bänderspectra und den freien Atomen Linienspectra zukommen.

Aus der Vergleichung der Spectren von 31 Elementen zieht der Verfasser folgende Schlüsse:

1. Die Spectrallinien chemisch verwandter Elemente entsprechen einander entweder einzeln oder gruppenweise, so dass jede natürliche Gruppe von Elementen ihr eigenes Spectrum hat, welches bei den einzelnen Gliedern derselben nur dadurch verschieden erscheint, dass die homologen Linien nach dem einen oder nach dem anderen Ende des Spectrums verschoben sind, d. h. an Wellenlänge zu- oder abnehmen und dass mitunter gewisse Linien oder Liniengruppen zurücktreten.

2. Die Zu- oder Abnahme der Wellenlängen homologer Linien bei chemisch verwandten Elementen hängt mit der Intensität ihrer chemischen lebendigen Kraft zusammen; und zwar entspricht eine grössere Wellenlänge der homologen Linien einer grösseren chemischen lebendigen Kraft des betreffenden Elementes.

Ueber eine empfindliche spectralanalytische Reaction auf Thonerde und Magnesia hat Hermann W. Vogel zuerst Mittheilungen gemacht **) und dieselben später vervollständigt und erweitert ***), nachdem auch F. von Lepel †) seine Untersuchungen über denselben Gegenstand veröffentlichte.

Die Resultate der Forschungen beider Chemiker über diesen Gegenstand finden sich sehr schön zusammengefasst in dem kürzlich erschie-

---

*) Ber. d. k. Akademie d. Wissensch. in Wien 1877 p. 181.
) Ber. d. deutsch. chem. Ges. z. Berlin **9, 1641.
***) Ber. d. deutsch. chem. Ges. z. Berlin **10**, 157 und 374.
†) Ber. d. deutsch. chem. Ges. z. Berlin **9**, 1845 und **10**, 159.

nenen Lehrbuch der Spectralanalyse von Hermann W. Vogel*), ich kann daher nicht besser über diesen Gegenstand berichten, als wenn ich mit Erlaubniss des Verfassers, den betreffenden Abschnitt seines Buches mittheile.

«Die Entdeckung der Thonerde in kleinen Mengen hat bekanntlich insofern Schwierigkeiten, als nichtflüchtige organische Substanzen ihre Fällung unter Umständen verhindern und gewisse Reagentien, die zu ihrer Nachweisung gebraucht werden, namentlich Kali- oder Natronlauge, meist selbst thonerdehaltig sind.

Thonerde- wie Magnesiasalze geben in reinem Zustande kein Absorptionsspectrum. Nun lassen sich jedoch beide durch ihre Wirkung auf organische Farbstoffe, mit denen sie Lacke bilden, leicht spectralanalytisch kennbar machen und Vogel hat nachgewiesen, dass Purpurin ein ganz ausgezeichnetes spectralanalytisches Reagens nicht nur auf Thonerde, sondern auch auf Magnesia abgibt. Es ist sehr charakteristisch und so empfindlich, dass 1 mg Alaun in 1 cc Flüssigkeit bei 1,5 cm Schichtendicke mit Leichtigkeit erkannt werden kann; es ist ferner frei von den oben erwähnten störenden Einflüssen, denen die gewöhnlichen Reactionen auf Thonerde unterliegen, so dass es sich in der Hand des Analytikers in hohem Grade nutzbar erweisen dürfte. Noch empfindlicher reagirt Purpurin auf Magnesia, so dass $^1/_{10}$ mg krystallisirten wasserhaltigen Chlormagnesiums (Mg Cl + 6 aq.) dadurch noch mit Sicherheit angezeigt wird. Auch diese Reaction dürfte von Werth sein, obgleich wir sehr empfindliche Reagentien auf Magnesia bereits besitzen, denn letztere versagen öfter, wie sich bei näherer Untersuchung herausstellte, bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses von organischen Substanzen.

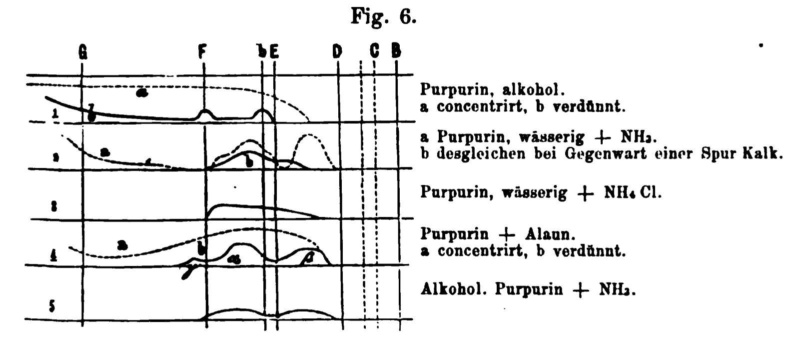
---

*) „Practische Spectralanalyse irdischer Stoffe. Anleitung zur Benutzung der Spectralapparate in der qualitativen und quantitativen chemischen Analyse organischer und unorganischer Körper, im Hüttenwesen, bei der Prüfung von Mineralien, Farbstoffen, Arzneimitteln, Nahrungsmitteln, bei physikalischen und physiologischen Untersuchungen etc. von Dr. Hermann W. Vogel, Professor der Photochemie und Spectralanalyse an der kgl. Gewerbeakademie zu Berlin. Mit 136 Holzschnitten und 3 Tafeln. Nördlingen. Druck und Verlag der C. H. Beck'schen Buchhandlung 1877".

Dieses Buch, welches nicht blos einen guten Ueberblick über sämmtliche Forschungen auf dem Gebiete der Spectralanalyse, sondern auch eine vollständige Anweisung zur praktischen Verwerthung derselben bei analytischen Arbeiten gibt, empfehle ich hierdurch den Lesern dieser Zeitschrift bestens. H. F.

Reines Purpurin, in Alkohol gelöst, gibt in gesättigter Lösung ein Spectrum, in welchem der blaue Theil ganz ausgelöscht ist. Diese Auslöschung dehnt sich über Grün aus und endet in Gelb (siehe Curve 1 a Fig. 6). Verdünnte strohgelbe alkoholische Lösung löscht Blau nur

Fig. 6.



theilweise aus und zeigt zwei deutliche Absorptionsstreifen auf F und bE (Curve 1 b).

Die oft unreinen Purpurinsorten des Handels zeigen diese Reactionen, namentlich die in Curve 1 b, nicht oder nur undeutlich; solche sind dann für vorliegenden Zweck nicht brauchbar. Durch Sublimiren derselben oder durch Schütteln mit Aether erhält man aber sofort ein geeignetes Präparat *).

In verdünnterer wässriger Lösung erscheinen die Absorptionsstreifen Curve 1 nicht, das Spectrum ist alsdann verschieden, je nach der Reaction der Flüssigkeit. Der geringste Essigsäureüberschuss färbt die Flüssigkeit gelb und lässt dann nur eine schwache Absorption im Blau übrig.

Versetzt man aber einen Cubikcentimeter reinen Wassers mit 2 Tropfen gesättigter Purpurintinctur und einem Tropfen vierfach verdünnten Ammoniaks, so erhält man unter Rosafärbung zwei sehr intensive Streifen zwischen F und D, die den Streifen der Magnesia und Thonerde (s. u.) äusserst ähnlich sind und damit verwechselt werden können (s. Curve 2 a). Setzt man aber zu der Flüssigkeit nur einen Tropfen einer höchst verdünnten Kalksalzlösung, z. B. Gypswasser, so verschwindet der Streif zwischen D und E nach dem Umschütteln und es bleibt dann die Reaction Curve 2 b. Aehnlich wirkt Salmiak. Dieser, im

*) Purpurin ist jetzt zu ziemlich billigem Preise, per Gramm 20 Pfennige im Handel.

Ueberschuss zugesetzt, vernichtet ebenfalls die beidei in reinem alkalischem Wasser entstehenden Streifen.

Bei Gegenwart von viel Salmiak (der der Magnesia- und Thonerde Reaction nicht Eintrag thut) erstreckt sich die Absorption von F bis I allmählich nach D hin abnehmend (Curve 3).

Nach v. Lepel ist aber auch ein Ueberschuss von Kalk voı Nachtheil. Derselbe veranlasst eine undeutliche Streifenreaction ähnlic Curve 5 *). Er empfiehlt solchen mit weinsaurem Natron auszufällen Da dieses selbst oft magnesiahaltig ist, zieht Vogel Ausfällung de Kalks mit Salmiak und kohlensaurem Ammon vor. Die Flüssigkeit set sich rasch ab. Man kann den Rest von Kalk mit etwas oxalsaurei Ammon fällen, das Klare mit Pipette abheben. Nachher erhält man un zweifelhaft die unten beschriebene Magnesiareaction mit Purpurin.

Verfasser suchte festzustellen, wieviel Kalk nöthig sei, um di Reaction des alkalischen Purpurins zu verhindern. Es stellte sich heraus dass schon ein Tropfen einer Lösung, die 0,000025 CaCl enthielt, hir reichte, um die Streifenreaction des alkalischen Purpurins bei Einhaltun der angegebenen Verhältnisse aufzuheben und die Reaction Curve 2 Fig. 6 herzustellen.

Es ist daher gerathen, falls man nicht ohnehin mit Kalksalzen z thun hat, zu der Untersuchungsflüssigkeit nach der Färbung mit Purpuri Salmiak zu setzen (s. u.). Barytsalze geben die Reaction der Kalksalz nicht, Strontiansalze konnte Verfasser noch nicht völlig kalkfrei erhaltei um ihr Verhalten festzustellen.

Versetzt man die sehr verdünnte wässerige salmiakhaltige Lösung de Purpurins mit einer verdünnten Alaunlösung, so färbt sich die gelbe Flüssig keit schön roth und jetzt erscheinen zwei kräftige Absorptionsstreifen und β zwischen E und D und F und b, ausserdem bei gewisser Concen tration auch noch ein dritter schwächerer γ bei F (Curve 4 b). Ist d Lösung zu stark gefärbt oder zu thonerdereich, so fliessen alle dr Streifen zu einem zusammen (Curve 4 a), verdünnt man aber nach u

---

*) Wie die zu grosse Menge an Kalk, muss übrigens bei dieser spectr skopischen Prüfung auf Magnesia auch ein Ueberschuss von Ammoniak vermied werden. Denn wenn man zu 2 cc Wasser 0,1 cc MgCl (1:10) und 0,5 cc N (1:10) hinzufügt, so erhält man keineswegs das Magnesiaspectrum, sonde Streifen, welche wie Curve 5 Fig. 6 erscheinen. Stumpft man das Alk etwas mit verdünnter Essigsäure ab, so treten dann aber an den bekannt Stellen die Magnesiastreifen auf. (v. Lepel.)

nach, so kommt man bald an einen Punkt, wo sie sich trennen. In sehr verdünnten Lösungen erscheinen sie schmäler als in Curve 4 b. Wie man erkennt, ist diese Reaction der Thonerde der Reaction des alkalischen wässerigen Purpurins sehr ähnlich (s. Curve 2 a). Die Thonerdestreifen werden jedoch durch die Gegenwart von Salmiak oder Kalk nicht vernichtet, während die Streifen des wässerigen alkalischen Purpurins dadurch verschwinden. Andere Thonerdesalze reagiren ganz ähnlich wie Alaun. Bei Gegenwart von viel Salmiak sind die Streifen mehr nach der blauen Seite des Spectrums hin verschoben.

Die Reaction zeigt sich am schönsten in ganz schwach alkalischen Lösungen. Um sie zu beobachten, verfährt man folgendermaassen: Man gibt in ein Reagensglas circa 2 cc Wasser, dazu 3 Tropfen alkoholischer gesättigter Purpurinlösung, 5 Tropfen Salmiak (1 : 10) und 1 Tropfen vierfach verdünntes Ammoniak; es erscheint dann die Reaction Curve 3; nachher gibt man einen Tropfen der Alaunlösung hinzu. Bei verdünnteren Lösungen erscheinen dann die Streifen α und β Curve 4 allmählich, bei concentrirten rascher. Bei sehr thonerdearmen oder salmiakreichen Flüssigkeiten lässt stärkerer Zusatz von Purpurintinctur (4—5 Tropfen) die Reaction noch besser hervortreten. Bei Gegenwart von nur $^1/_2$ mg Alaun erscheinen die Streifen erst nach mehreren Minuten. Ein Tropfen reiner Essigsäure [die man so verdünnt hat, dass 1 Tropfen davon 2 Tropfen vierfach verdünnten Ammoniaks neutralisirt] zu der Probe gegeben vernichtet die Thonerdestreifen α und β Curve 4 nicht (Unterschied von Magnesia s. u.). Grössere Mengen Essigsäure schwächen sie, ohne sie zu zerstören. Räthlich ist es, die Essigsäure behufs Unterscheidung zwischen Thonerde und Magnesia nicht eher zuzusetzen, als bis seit Bildung der Streifen einige Minuten verflossen sind. Weinsäure, Salpetersäure und Salzsäure im Ueberschuss zerstören sie, Neutralisiren stellt sie wieder her. Bei nicht zu geringem Thonerdegehalt kommt die Reaction auch in schwach sauren Flüssigkeiten deutlich zum Vorschein. Das Neutralisiren einer solchen purpurinfarbigen Lösung mit verdünntem Ammoniak resp. Essigsäure ist äusserst leicht, da bei alkalischer Reaction die Flüssigkeit kirschroth, bei saurer Reaction gelb erscheint.

Lösliche Magnesiasalze geben dieselbe Reaction mit geringen Varianten in der Stellung der Streifen. Dann ist bei ihnen der Streifen β Curve 4 stärker als der Streifen α und der Zwischenraum etwas verwaschener. Die Magnesiareaction ist aber noch empfindlicher

und erscheint viel rascher als die Thonerdereaction (s. o.). Beide unterscheiden sich aber leicht, indem die Magnesia-Reaction durch einen ganz geringen Essigsäureüberschuss sofort vernichtet wird, die Thonerdereaction aber nicht.

Dem Verfasser gelang es, mit Hülfe dieser Reaction Magnesia in folgenden Substanzen nachzuweisen: Weinsäure, Citronensäure, Himbeersaft, Kirschsaft, Fliedersaft, Urin, Zucker — alles Körper, wo die grosse Menge gegenwärtiger, nicht flüchtiger organischer Substanz die Erkennung des geringen Magnesiagehalts durch Ammon, Salmiak und Natriumphosphat verhindert.

Stört in solchen Fällen die Farbe der Säfte, so kann man dieselbe leicht durch einige Tropfen Eau de Javelle und Salzsäure (die natürlich vorher auf ihre Reinheit zu prüfen sind) entfernen. Bei Untersuchung von thonerde- oder magnesiaarmen Flüssigkeiten thut man am besten 2 Cubikcentimeter davon vorsichtig mit Essigsäure zu neutralisiren, in letzterem Fall einen Tropfen vierfach verdünnten Ammons im Ueberschuss, dann hinreichend Purpurintinctur (3 bis 4 Tropfen pro 2 cc der Probe) zuzusetzen. Die Streifen kommen dann, falls Thonerde oder Magnesia zugegen, sofort zum Vorschein *). Säuert man dann vorsichtig mit Essigsäure an (s. o.), so verschwinden die Streifen völlig, falls man nur mit Magnesia zu thun hat, verbleiben aber bei Gegenwart von Thonerde. Sind beide Körper gegenwärtig, so verräth sich die Anwesenheit von Magnesia durch die starke Schwächung der Reaction auf Zusatz von Essigsäure.

Kleine Differenzen in der Stellung der Streifen sind nicht entscheidend, da die Absorptionsstreifen keine so feste Lage haben wie die Linien der Flammenspectren. Bei Gegenwart von viel Salmiak empfiehlt es sich, einige Tropfen mehr von der Purpurintinctur zu nehmen, um die Reaction von Magnesia und Thonerde deutlich zu erhalten. Der Verfasser wies unter solchen Umständen noch $^1/_{10}$ mg Chlormagnesium nach.

Eisensalze, Mangansalze, Chromsalze und Zinksalze, Alkalisalze und Salze der alkalischen Erden geben diese Reaction nicht. Eisensalze und Zinksalze im Ueberschuss stören aber die Reaction auf gegenwärtige Thonerde und müssen daher zuerst entfernt werden.

---

*) Zu bemerken ist, dass Purpurin in alkoholischer Lösung mit Ammoniak auch ohne Thonerde zwei schwache verwaschene Streifen zeigt (siehe Curve 5). Mit alkoholischen Lösungen haben wir es aber bei diesen Untersuchungen nicht zu thun. Die wenigen Tropfen Alkohol aus der Purpurinlösung schaden nicht.

Dieses geschieht am besten durch Versetzen der eisenhaltigen Lösung mit Weinsäure und Zusatz von Ammoniak im Ueberschuss, dann Fällung des Eisens mit Schwefelammonium und Abfiltriren, Ansäuern des Filtrats mit möglichst wenig Salzsäure, Kochen und Filtriren zur Abscheidung des Schwefels. Zu 2 cc der erhaltenen Flüssigkeit fügt man dann einen Tropfen der gesättigten alkoholischen Purpurinlösung; wird sie dadurch gelblich gefärbt, so neutralisirt man vorsichtig mit verdünntem Ammon, bis sie kirschroth oder weinroth erscheint und beobachtet mit dem Taschenspectroskop gegen den Himmel. In einer Lösung, die 50 mal so viel Eisenvitriol als Alaun enthielt, konnte Verf. so 1 mg Alaun auf das Sicherste nachweisen.

Eine andere Methode, Thonerde von Eisen zu trennen, die jedoch nur dann praktisch erscheint, wenn andere Metalle (Mangan, Zink etc.) nur in geringer Menge vorhanden sind, ist folgende:

Man versetzt die Lösung, nachdem alle Eisenoxydulsalze in Eisenoxydsalze verwandelt worden sind, mit Rhodankalium. Die intensiv gefärbte Flüssigkeit schüttelt man mit Aether, welcher den grössten Theil des Rhodaneisens mit tief violetter Farbe löst. Man lässt absitzen, nimmt die unten befindliche wässrige Lösung mittelst Pipette heraus und schüttelt sie noch einmal mit einer frischen Portion Aether. Solches wiederholt man nach dem Abheben mit einer dritten Portion, bis die wässrige Lösung blass weingelb erscheint. In diesem Zustande ist sie geeignet, um nach Zusatz von Purpurin auf Thonerde geprüft zu werden. Verfasser wies so leicht 1 mg Thonerde neben 40 mg Eisenchlorid nach.

Sehr schätzbar ist die Purpurin-Methode zur Untersuchung organischer Flüssigkeiten, z. B. Wein und dgl., die oft mit Alaun «geschönt» werden.

Hier lässt sich wegen der Gegenwart organischer Körper die Thonerde auf gewöhnlichem Wege nur schwierig finden. v. Lepel hat mit dieser Reaction Thonerde und Magnesia noch in anderen Producten organischen Ursprungs nachgewiesen, worin man sie bisher noch nicht vermuthet hatte *).

*) In ätherischen Lösungen, sowie in absolutem Alkohol gelöst liefert Purpurin mit Magnesiasalzen ausser den bekannten Streifen Curve 1 noch einen sehr intensiven Streifen zwischen D und E unter starker Fluorescenz. Beide verschwinden mit Essigsäure. Eine Spur Ammoniak gibt in ätherischer und alkoholischer Purpurinlösung ebenfalls einen dritten aber schwachen Streifen zwischen E und D nahe D.

Bei Gegenwart von salzsauren Salzen oder Chlorammonium schlägt sich das Purpurin mit der Thonerde oder der Magnesia als Lack leicht nieder. Derselbe gibt in der Flüssigkeit fein vertheilt allerdings noch dieselbe Reaction wie Curve 4, besser thut man aber in solchem Falle den Lack mit Essigsäure zu lösen und dann wieder vorsichtig zu neutralisiren.

Fasst man Alles zusammen, was diese Reactionen stören kann, so ergibt sich, dass die Reaction der Thonerde durch ihr Verhalten gegen einen leisen Essigsäureüberschuss vollständig vor Täuschungen sichert. Dagegen ist bei der Reaction auf Magnesia Folgendes zu vermeiden:

1) Kalküberschuss. Diesen entfernt man durch Fällen mit Salmiak und kohlensaurem Ammon und wenig oxalsaurem Ammon, welches rasch den Rest des Kalks ausfällt, so dass dann mit Purpurintinctur sofort die Magnesiaprobe gemacht werden kann. Direct mit oxalsaurem Ammon zu fällen ist nicht räthlich, da sich der feine Niederschlag sehr langsam absetzt. Filtriren ist ebenfalls bei Aufsuchung von Spuren zu vermeiden, weil unter Umständen die Magnesia im Filter bleibt.

Die von v. Lepel beobachteten Kalkstreifen verschwinden nach Vogel's Beobachtungen durch Zusatz von Salmiak. Eine solche kalk- und salmiakhaltige Flüssigkeit gibt aber die Magnesiareaction auf Purpurin nicht mehr, selbst bei merklichen Mengen von Magnesia, wohl aber die Thonerdereaction.

2) Ueberschuss an Ammon und kohlensaurem Ammon. Diese sind leicht durch Essigsäure abzustumpfen, die Farbe der zugesetzten Purpurinlösung gibt hier über die saure oder alkalische Reaction den besten Anhalt. In saurer Lösung erscheint sie gelb.

Am besten übersättigt man in solchem Fall schwach mit vierfach verdünnter Essigsäure und setzt dann vierfach verdünntes Ammon zu, bis die rothe Farbe sich eben wieder zeigt. Dann prüft man spectroskopisch.

3) Zu schwache Färbung mit Purpurin. Diese ist leicht zu vermeiden. Im Falle unsicherer optischer Reaction setze man 1 oder 2 Tropfen Purpurintinctur mehr hinzu».

Zur Trennung des Eisens, Chroms und Urans empfiehlt A. Ditte*) eine Methode, welche der von Sainte-Claire Deville zur Trennung von Eisenoxyd und Thonerde angegebenen**) nachgebildet ist.

*) Compt. rend. **85**, 281 und Annales de chim. et de phys. [5 sér] **12**, **135**.

**) R. Fresenius, Anleitung zur quantit. chem. Analyse 6. Aufl. Bd. I. p. 581.

Die Metalle werden in Oxyde übergeführt, dann fällt man mit Ammon in geringem Ueberschuss, verjagt das freie Ammon durch Kochen, damit kein Chromoxyd gelöst bleibt, wäscht den Niederschlag gut aus*), glüht ihn und bringt ihn in ein Schiffchen. Dieses erhitzt man in einer Porzellanröhre in einem Strome reinen Wasserstoffgases zur Rothgluth. Das Eisenoxyd wird zu metallischem Eisen, das Uranoxyd (nach dem Verfasser ein Gemenge von $Ur_3 O_4$ und $Ur_4 O_5$) zu Uranoxydul Ur O reducirt, das Chromoxyd bleibt unverändert. Das Gemenge von Eisen, Uranoxydul und Chromoxyd wird gewogen und dann in der Porzellanröhre in einem Strom von Chlorwasserstoffgas zur Rothgluth erhitzt. Uranoxydul und Chromoxyd bleiben dabei vollständig unverändert, auch hinsichtlich ihres Gewichtes; das Eisen dagegen verflüchtigt sich vollständig als Eisenchlorür, welches sich in schönen, weissen Krystallen an einer weniger heissen Stelle der Röhre absetzt. Nach $1^1/_2$—2 Stunden leitet man zur Verdrängung des Chlorwasserstoffes einen Strom von Wasserstoffgas durch die Röhre, lässt das Schiffchen in diesem erkalten und wägt dann das Gemenge von Chromoxyd und Uranoxydul. Hierauf behandelt man mit reiner Salpetersäure; das Uranoxydul, welches ein braunes, nicht krystallisirtes Pulver darstellt, wird selbst in der Kälte sofort angegriffen und zu salpetersaurem Uranoxyd gelöst. Um sicher zu sein, dass das Chromoxyd keine Spur Uran zurückhält, ist es übrigens gut, kurze Zeit zu erwärmen, dann filtrirt man das Chromoxyd ab, wäscht aus, trocknet, glüht und wägt. Auf diese Weise erfährt man das Gewicht eines jeden der drei Oxyde.

Man kann übrigens die erhaltenen Resultate leicht dadurch controliren, dass man noch eine directe Bestimmung des Eisens und Urans ausführt. Leitet man, nachdem das Schiffchen herausgenommen worden ist, einen mit etwas Salzsäure beladenen Strom von Wasserdampf durch die Porzellanröhre, so führt dieser das Eisenchlorür in das sich condensirende Wasser über. In der so erhaltenen Lösung lässt sich das Eisen dann leicht nach einer der bekannten Methoden bestimmen. Das Uranoxyd fällt man durch kohlensäurefreies Ammon. Der Niederschlag wird zuerst zur Verjagung des Ammoniaks an der Luft, dann im Wasserstoffstrom geglüht und als Uranoxydul gewogen.

*) Offenbar ist vorausgesetzt, dass neben den zu trennenden drei Metallen keine Alkalien und alkalischen Erden anwesend sind, denn bei der Fällung mit Ammon würde bekanntlich das Chromoxyd stets Antheile vorhandener alkalischer Erden, das Uranoxyd-Ammon stets Antheile vorhandener alkalischer Erden und Alkalien mit niederreissen. H. F.

Als Belege theilt der Verfasser die Resultate zweier nach Methode ausgeführten Trennungen mit.

	Fe_2O_3		Cr_2O_3		UrO	
	Angewandt	Gefunden	Angewandt	Gefunden	Angewandt	G
I.	128 mg	128 mg	52 mg	53 mg	173 mg	1
II.	67 «	66 «	121 «	120 «	153 «	1

In welcher Weise das Verfahren abzuändern ist, wenn stat drei nur zwei der genannten Metalle vorhanden sind, ergib von selbst.

Der Verfasser hat eine Anzahl Trennungen sowohl von Eise Chrom als auch von Eisen und Uran, sowie von Chrom und Ura seiner Methode ausgeführt und theilt folgende Belege mit:

1. Eisen und Chrom.

Eisen		Chrom	
Angewandt	Gefunden	Angewandt	Gefunden
233 mg	233 mg	1,6 mg	1,7 mg
164 «	164 «	5,8 «	6,0 «
178 «	179 «	18,0 «	19,0 «
182 «	183 «	36,0 «	35,0 «
91 «	92 «	42,7 «	42,0 «
89 «	88 «	78,6 «	79,0 «
88 «	88 «	222,0 «	221,0 «
4 «	4 «	68,0 «	69,0 «
4 «	4 «	140,0 «	141,0 «

2. Eisen und Uran.

Fe_2O_3		UrO	
Angewandt	Gefunden	Angewandt	Gefunden
133 mg	133 mg	230,9 mg	230,0 mg
180 «	180 «	202,0 «	201,0 «
301 «	300 «	59,6 «	60,0 «

3. Chrom und Uran.

Cr_2O_3		UrO	
Angewandt	Gefunden	Angewandt	Gefunden
208,8 mg	208 mg	153 mg	152,0 mg
200,1 «	200 «	21 «	21,5 «
25,9 «	26 «	143 «	144,0 «

Zur Trennung des Arsens von Nickel und Kobalt. F. Wöhler*) macht darauf aufmerksam, dass das von ihm empfohlene Verfahren zur Trennung des Arsens von Nickel und Kobalt, über welches in dieser Zeitschrift **16**, 350 berichtet wurde, nur zum Zweck der Reindarstellung des Nickels und Kobalts, nicht aber zur Verwendung bei quantitativen Analysen dienen soll.

Ueber die Löslichkeit des Schwefelplatins in Schwefelammonium und Schwefelalkalien. Obgleich wir das Platinoxyd zur sechsten Gruppe der Metalloxyde zählen, also zu denjenigen, deren aus saurer Lösung gefällte Schwefelmetalle sich in Schwefelammonium und Schwefelalkalien lösen, so gelingt es doch mitunter nicht, das Schwefelplatin durch Schwefelammonium resp. Schwefelnatrium von den Schwefelmetallen der fünften Gruppe völlig zu trennen**) — ja es kann vorkommen, dass man vorhandenes Platin nicht in Gruppe sechs, sondern nur in Gruppe fünf findet.

J. Riban***) hat versucht festzustellen, unter welchen Umständen das Platin nur theilweise bei der sechsten Gruppe erhalten wird und unter welchen es ganz bei der fünften bleiben kann.

Er fällte zu diesem Behufe verschiedene Male je 10 cc einer Platinchloridlösung, welche 0,084 g metallisches Platin in 10 cc enthielt, bald für sich allein, bald gemischt mit Lösungen von Metalloxyden der sechsten und fünften Gruppe von bekanntem Gehalt, mit Schwefelwasserstoff. Die Fällung geschah bei Wasserbadwärme, um ein zu starkes Zusammenballen der Niederschläge zu vermeiden, dem man sonst die Unlöslichkeit hätte zuschreiben können. Die erhaltenen Niederschläge wurden abfiltrirt, ausgewaschen und nach dem Abtropfen mit 10 oder 20 cc einer Lösung von Schwefelammonium resp. Schwefelkalium oder -natrium von bekanntem Gehalt und verschiedenen Schwefelungsstufen (dargestellt durch Zufügen gewogener Mengen reinen Schwefels) digerirt. Die Digestion geschah in zugeschmolzenen Röhren 20 Stunden in der Kälte, dann 4 Stunden bei 50—60°, also unter Verhältnissen, welche für die Lösung des Schwefelplatins aussergewöhnlich günstig waren; die mitgetheilten Zahlen für das gelöste Platin müssen demnach als Maximal-

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **10**, 1548.

**) Vergleiche R. Fresenius, Anleitung zur qualitativen chem. Analyse 14. Aufl. p. 317.

***) Bull. de la société chim. de Paris **28**, 241 und Compt. rend. **85**, 283. Vom Verfasser eingesandt.

zahlen angesehen werden. Die in Lösung gegangenen Schwefelmetall waren durch Salzsäure wieder ausgefällt worden. Bei den Versuche mit Platin allein wurde das so erhaltene Gemenge von Schwefel un Schwefelplatin sorgfältig geglüht, zuletzt unter Zutritt der Luft, und de Rückstand von metallischem Platin gewogen. Bei den Versuchen m Platin und den Metallen der sechsten Gruppe ausser Gold wurde da Gemisch der wiederausgefällten Schwefelmetalle zur Entfernung de fremden Metalle im Chlorstrom erhitzt und das Platin im Rückstan bestimmt.

Die angewandten Lösungen der Schwefelalkalien enthielten folgend Mengen der trockenen Substanzen in 10 cc: Schwefelkalium 1,730 g Schwefelnatrium 1,226 g; Schwefelammonium 1,068 g. Diese Zahle stehen im Verhältniss der Aequivalentgewichte der Körper. Ausserde wurde eine Lösung von 1,448 g Schwefelammonium in 10 cc angewand

Die nachstehend mitgetheilten Resultate sind auf 10 cc umgerechne die Gewichtsmengen geben metallisches Platin an.

A. Schwefelplatin PtS_2 allein.

	Gelöstes Platin		
	einfach geschwefelt g	zweifach geschwefelt g	dreifach geschwefe g
Schwefelammonium von 1,068 g	0,0003	0,0010	0,0021
	0,0006	—	—
Dasselbe mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt .	—	—	0,0010
Schwefelammonium von 1,448 g	0,0009	0,0012	—
	0,0009	—	—
Schwefelkalium	0,0000	0,0002	0,000[illegible]
Dasselbe mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt .	—	0,0001	—
Schwefelnatrium	0,0000	—	0,001[illegible]

Bei Behandlung von kalt gefälltem Schwefelplatin mit Einfac Schwefelammonium (1,448 g) wurden 0,0016 g Platin gelöst.

Danach kann man das Schwefelplatin als unlöslich in den vo stehend angewandten Lösungsmitteln betrachten. Trotzdem gelingt e unter Bedingungen, wie sie bei der Analyse nicht vorkommen, beträcl liche Mengen desselben zu lösen, z. B. wenn man unter stetem U rühren eine Lösung von Platinchlorid langsam in Schwefelammoniu

oder Schwefelkalium giesst, bis ein bleibender Niederschlag entsteht. Verfasser fand, dass das Schwefelammonium von 1,448 g dann 0,117 g Platin, das Schwefelkalium von 1,730 g 0,167 g löst.

B. Schwefelplatin neben einem oder mehreren Körpern der Gruppe 6.

Die Gewichtsmengen der zugesetzten Körper betrugen: Arsen 0,030 g; Antimon 0,064 g; Zinn 0,109 g; Gold 0,050 g.

	Gewichtsmenge gelösten Platins bei Gegenwart von				
	Arsen	Antimon	Zinn	Gold	Gemisch aller Körper mit Ausnahme von Gold
Dreifach-Schwefelammonium von 1,448 g*)	0,009 g	0,008 g	0,007 g	0,008 g	0,029 g
Dreifach-Schwefelkalium*)	—	—	—	—	0,030 g

C. Schwefelplatin gemengt mit Körpern der fünften Gruppe.

Die Gewichtsmengen der zugesetzten Körper betrugen: Blei 0,05 g; Wismuth 0,07 g; Cadmium 0,06 g; Kupfer 0,04 g; Quecksilber 0,08 g.

	Gewichtsmenge gelösten Platins bei Gegenwart	
	der ganzen fünften Gruppe mit Ausnahme des Silbers.	der ganzen fünften Gruppe mit Ausnahme des Silbers und Kupfers.
Einfachschwefelammonium von 1,068 g.	—	0,0007 g
	—	0,0007 g
Dreifachschwefelammonium von 1,068 g.	0,0078 g	0,0067 g.

Die Menge des mit dem Platin in Lösung gehenden Kupfers betrug etwa 0,017 g.

D. Platinsulfür Pt S allein.

Das Platinsulfür war durch Fällen einer Platinchlorürlösung mit Schwefelwasserstoff dargestellt worden.

	Gelöstes Platin	
	Gelatinöser auf dem Wasserbad gefällter Niederschlag.	durch Kochen zusammengeballter Niederschlag.
Einfachschwefelammonium von 1,0068 g.	—	0,0025 g
Mehrfachschwefelammonium v. gleich. Gehalt.	0,0141 g	—
Einfachschwefelkalium	0,0012 g	—

*) Bei den Versuchen mit Schwefelplatin und einem oder mehreren Körpern der Gruppe 6 wurde das Schwefelammonium resp. -kalium mit dem doppelten Volum Wasser verdünnt, doch sind die Resultate immer auf 10 cc der ursprünglichen, nicht mit Wasser verdünnten Lösung bezogen.

Der Verfasser zieht aus seinen Versuchen folgende Schlüsse:

1. Das Platinsulfid $Pt S_2$, einerlei ob es in der Kälte oder b[illegible] Wasserbadtemperatur dargestellt ist, kann für sich allein oder wenigste[illegible] bei Abwesenheit von Metallen der Gruppen fünf und sechs als unlöslic[illegible] in Einfach- oder Mehrfach-Schwefelammonium und einfach oder mehrfac[illegible] geschwefelten Schwefelalkalien angesehen werden. Nach diesem Verha[illegible] ten würde es also in die Gruppe fünf neben Quecksilberoxyd einzuor[illegible] nen sein.

2. Es gelingt dagegen unter Umständen, wie sie bei dem gewöh[illegible] lichen Gang der qualitativen Analyse nicht vorkommen, beträchtlic[illegible] Mengen Schwefelplatin zu lösen (Vergl. oben).

3. Bei Gegenwart von Metallen der sechsten Gruppe (Arsen, Ant[illegible] mon, Zinn, Gold) löst sich Schwefelplatin in mehrfach geschwefelte[illegible] Schwefelammonium resp. den entsprechenden Verbindungen der Alkalie[illegible] in merklicher Menge auf und zwar um so mehr, je grösser die Quantit[illegible] der gleichzeitig vorhandenen übrigen Körper aus Gruppe sechs ist.

4. Bei Gegenwart sämmtlicher Metalle der Gruppe fünf wird d[illegible] Schwefelplatin nicht von Einfach-Schwefelammonium wohl aber von Dre[illegible] fach-Schwefelammonium gelöst. Die in diesem Falle mit in Lösun[illegible] gehende Kupfermenge ist bedeutender als die des gelösten Platins.

5. Das Platinsulfür $Pt S$ kann je nach seiner physikalischen B[illegible] schaffenheit und nach der Natur oder der Schwefelungsstufe des Lösung[illegible] mittels als unlöslich oder als löslich angesehen werden. Die Plati[illegible] oxydulsalze kommen übrigens höchst selten bei Analysen vor, und es i[illegible] dann immer am bequemsten sie zunächst in Oxydsalze überzuführe[illegible] was sich ja sehr leicht bewerkstelligen lässt.

6. Beim praktischen Gang der Analyse hat man das Platin sowo[illegible] bei der sechsten als auch bei der fünften Gruppe zu suchen, wo es sic[illegible] oft seiner ganzen Menge nach oder doch zum grössten Theile nebe[illegible] Quecksilbersulfid findet.

Zur Nachweisung des Platins neben Quecksilber in dem Rückstand[illegible] welcher nach dem Kochen der in Schwefelammonium nicht lösliche[illegible] durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung gefällten Schwefelmetall mit Salpetersäure hinterbleibt, bedient sich Riban des folgenden Ve[illegible] fahrens. Der nach dem Kochen mit Salpetersäure bleibende Rückstan[illegible] wird abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet, dann in eine kleine, enge, a[illegible] einen Ende zugeschmolzene Röhre gebracht und erhitzt. Es bildet sic[illegible] dann ein Sublimat von Quecksilbersulfid während das Schwefelplatin al[illegible]

Rückstand hinterbleibt. Nun zerschneidet man die Röhre in geeigneter Weise, löst den Ring von Quecksilbersulfid in Königswasser und prüft diese Lösung wie bekannt. Der Rückstand von Schwefelplatin wird, da er sich sonst nur schwierig löst, kurze Zeit unter Luftzutritt geröstet, wodurch er in metallisches Platin übergeht, welches dann in gewöhnlicher Weise erkannt werden kann.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

C. Neubauer.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Vorläufige Notiz über eine neue organische Reaction. C. T. Kingzett und H. W. Hake*) fanden, dass Benzol, Phenol, Kampher, Salicylsäure, Morphin, Nelkenöl etc. die Pettenkofer'sche Reaction der Gallensäuren geben. Setzt man der dunkelrothen Lösung von Kampher in conc. Schwefelsäure Rohrzuckersyrup zu, so wird sie in eine rosenrothe teigige Masse verwandelt, die mit Wasser behandelt einen beinahe farblosen Niederschlag gibt, der seinerseits mit Schwefelsäure violett reagirt, obgleich in demselben keine Spur von freiem Zucker nachgewiesen werden kann. Vergleichung der Farbenreactionen genannter Körper veranlasst die Verf. das Verhältniss von Kampher zum Terpentin für analog mit dem des Phenols zum Benzol zu erklären.

Entdeckung der geringsten Spuren von Wasser in Alkohol. Bringt man nach Versuchen von Ad. Claus**) in einem Reagensrohr 1 mg Anthrachinon mit etwas Natriumamalgam zusammen und übergiesst mit absolutem, alkoholfreiem Aether, so verwandeln sich beim tüchtigen Umschütteln die Chinonkryställchen in eine braunschwarze, im Sonnenlicht glänzende Suspension von Krystallflitterchen, die vielleicht eine Natriumverbindung des Chinons sind. Lässt man darauf einen Tropfen Wasser in den Aether fallen, so entsteht beim leichten Bewegen des Cylinders namentlich um das Amalgam herum, eine prachtvolle rothe Färbung, die, sobald man mit Luft schüttelt, sofort verschwindet, um beim ruhigen Stehen nach kurzer Zeit von Neuem zu erscheinen. Uebergiesst man

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin 10, 298.

**) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin 10, 927.

ferner Spuren von Anthrachinon und Natriumamalgam mit absoluten Alkohol, so tritt nach ganz kurzer Zeit an der Berührungsstelle vo Amalgam und Alkohol die Bildung einer dunkelgrünen Zone ein, die beir leichten Schütteln die ganze Flüssigkeit prachtvoll grün färbt, aber aucl beim Durchschütteln von Luft vollkommen verschwindet. Enthält dageger der Alkohol auch nur eine Spur von Wasser, so tritt die oben beschrieben Rothfärbung ein und wiederholt sich nach dem Schütteln mit Luft ur so öfter, je mehr Wasser vorhanden war. Eine ausgezeichnet scharf Reaction, um Alkohol auf einen Wassergehalt zu prüfen.

Vorkommen von Aconitsäure im Zuckerrohrsaft und Colonial zucker. Arno Behr*) benutzte zu seinen Untersuchungen einen star eingedickten Zuckerrohrsaft, der unter dem Namen Melado in grosse Mengen von Westindien in den Handel kommt. Der mit Hülfe de Centrifuge aus dieser Masse gewonnene Syrup wurde stark verdünnt etwas mit Essigsäure angesäuert und mit essigsaurem Bleioxyd gefäll' Der gut filtrirende, kleinflockige Niederschlag wurde gut ausgewasche und in Wasser suspendirt mit H_2S zersetzt. Dies Filtrat wurde nac Verjagung des H_2S zur Hälfte mit Ammon gesättigt, stark concentri und dann die andere Hälfte zugefügt. Bei mässiger Concentration krystall sirte ein Ammonsalz in warzigen Krystallen, das durch Waschen mit 5 procentigem Alkohol von der dunklen Mutterlauge leicht befreit werde konnte. Dieses Salz wurde mehrfach umkrystallisirt, mit verdünnte Schwefelsäure zersetzt und die organische Säure mit Aether ausgeschüttel' Der Aether hinterliess beim Verdunsten die Säure als schneeweisse Sub stanz, bestehend aus warzenförmig gruppirten, sehr kleinen Nadeln. Di Elementaranalyse, sowie die Analysen des Kalk- Silber- und Ammonsalze liessen die Säure als Aconitsäure erkennen.

Ueber die Amide des Rübensaftes. Der Saft der Zuckerrüben ent hält nach E. Schulze und A. Urich**) neben Eiweissstoffen, Nitrate Spuren von Ammonsalzen und Betain, in relativ beträchtlicher Menge ei Glutaminsäure-Amid. Dasselbe lässt sich aus dem Rübensaft nicht direc gewinnen, auf sein Vorhandensein ist jedoch aus dem Umstande z schliessen, dass aus dem zuvor mit Salzsäure gekochten Rübensaft, Glut aminsäure dargestellt werden konnte. Das Verfahren war folgendes: de Rübensaft wurde mit Bleiessig in ganz geringem Ueberschuss ausgefäll

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **10**, 351.

) Landwirthsch. Versuchsstationen **20, 193.

nachdem zuvor constatirt worden war, dass diejenigen Stoffe, welche beim Kochen des Rübensaftes mit Salzsäure Ammoniak liefern, durch Bleiessig nicht ausgefällt wurden. Das durch Eindampfen etwas concentrirte Filtrat wurde mit conc. Salzsäure (ca. 25 cc pro Liter) versetzt und etwa 2 Stunden lang gekocht. Hierdurch wurden die vorhandenen Asparagin-ähnlichen Amide vollständig in Ammoniak und Amidosäuren zerlegt, so dass es sich nun um die Abscheidung der Letzteren handelte.

Um die zugesetzte Salzsäure grösstentheils wieder zu entfernen, wurde der stark gebräunten Flüssigkeit so lange conc. Bleizuckerlösung zugefügt, als noch reines Chlorblei niederfiel, was sich an dem Aussehen des Niederschlags etc. leicht erkennen liess. Das Filtrat vom Chlorblei wurde mit Bleiessig im Ueberschuss versetzt, wodurch ein voluminöser Niederschlag entstand, der sich aber im überschüssigen Reagens bis auf einen geringen Rest (Chlorblei) wieder löste. Als die filtrirte Lösung darauf mit viel Alkohol vermischt wurde, schied sich ein reichlicher Niederschlag von Bleisalzen aus, der anfangs flockig war aber später, beim Stehen in der alkoholischen Flüssigkeit, bedeutend zusammenschrumpfte. Nach dem Auswaschen wurde dieser Niederschlag mit H_2S zersetzt. Das saure Filtrat vom Schwefelblei enthält noch etwas Salzsäure, die mit Silberoxyd entfernt wurde. Nachdem das Chlorsilber abfiltrirt und der in Lösung übergegangene Theil des Silbers durch H_2S beseitigt worden war, wurde das Filtrat verdunstet, worauf sich nach dem Erkalten schwach bräunlich gefärbte knollige Massen und Krystallkrusten ausschieden. Aus der mit Thierkohle entfärbten Lösung resultirten harte zu Krusten vereinigte Prismen oder Tafeln, denen in einzelnen Fällen regelmässig ausgebildete Tetraeder beigemischt waren. Zur weiteren Reinigung wurde aus den ersten Krystallisationen das Kupfersalz dargestellt und durch dessen Zersetzung mit H_2S eine Lösung gewonnen, die eine Krystallisation von Glutaminsäure ($C_5H_9NO_4$) lieferte. Durch Behandeln mit salpetriger Säure ging die Säure in die zugehörige Oxysäure über, aus welcher durch Reduction mit Jodwasserstoff normale Brenzweinsäure erhalten wurde. Hieraus folgt, dass die aus dem Rübensaft gewonnene Glutaminsäure, die normale Amidobrenzweinsäure war.

Die letzten Mutterlaugen der rohen Substanz lieferten eine geringe Menge einer zweiten Säure, die mit Hülfe des Kupfersalzes gereinigt, als Asparaginsäure erkannt wurde. Andere Säuren als Glutamin- und Asparaginsäure konnten in dem rohen Säuregemenge nicht entdeckt werden.

Im frischen Rübensaft kommen diese Säuren nicht vor. Die Be-

handlung mit Salzsäure ist nothwendig um die Amidosäuren durch Blei essig und Alkohol ausfällbar zu machen. Aus diesem Verhalten und au der Ammoniakbildung beim Kochen mit Salzsäure ist zu schliessen, das die genannten Säuren sich im frischen Saft ihrer ganzen Menge nacl als Amide vorfinden; d. h. die Asparaginsäure ist als Asparaginsäure Amid oder Asparagin ($= C_4 H_6 NO_3 . NH_2$), die Glutaminsäure wahr scheinlich als Glutaminsäure-Amid oder Glutamin ($= C_5 H_8 NO_3 . NH_2$ vorhanden.

Die relative Empfindlichkeit der Phenol- und Salicylsäurereac tionen. Aug. Almén*) hat die verschiedenen Reactionen auf Carbol und Salicylsäure einer vergleichenden Prüfung unterworfen, deren Resul tate folgende sind:

1. Phenolreaction mit Eisenchlorid. Ein grösserer Ueber schuss von Eisenchlorid schadet der Reaction und kann die Farbe zer stören, was auch bei Zusatz von Salzsäure oder Ammon geschieht. Ver suche, mittelst Schütteln der gefärbten Lösung mit Aether die Farbe zı fixiren und die Empfindlichkeit der Reaction zu vermehren, missglückten Als Grenze für die Empfindlichkeit dieser Reaction dürfte 1 : 3000 an zunehmen sein.

2. Phenolreaction mit Ammon und unterchlorig saurem Natron.**) Mit $^1/_{60000}$ missglückte die Reaction und dürft $^1/_{50000}$ die grösste Verdünnung von Phenol sein, welche mit dieser Reactio erkannt werden kann, obgleich dieselbe auch bei dieser Verdünnung bis weilen missglückt.

3. Phenolreaction mit Anilin und unterchlorig saurem Natron.***) Die Reaction ist bei starker Verdünnung etwa verwickelt und launenhaft. Bisweilen glückt es noch nach 5—24 Stun den eine schwache Färbung bei einer Verdünnung von $^1/_{50000}$ und $^1/_{6000}$ zu erhalten. Obgleich die Probe also etwas empfindlicher als die vor hergehende sein dürfte, so zieht Almén doch die letzterwähnte als wenige tückisch und weit sicherer vor.

4. Phenolreaction mit Bromwasser.†) Als Grenze fü die Entdeckung des Phenols mit Landolt's Reaction kann $^1/_{60000}$ ar

---

*) Arch. d. Pharm. 7, 44.

**) Diese Zeitschr. 10, 102 und 11, 316.

***) Diese Zeitschr. 15, 367.

†) Diese Zeitschr. 11, 93.

gegeben werden. Der Niederschlag von Tribromphenol bildet sich jedoch bei dieser Verdünnung erst nach längerer Zeit, aber andererseits weist die mikroskopische Untersuchung des Präcipitats gerade hier die schönsten und am meisten charakteristischen Krystallformen auf. Unstreitig ist diese Phenolreaction eine der einfachsten und empfindlichsten, weit besser als die vorher erwähnten und ausserdem bietet dieselbe einen anderen sehr wesentlichen Vortheil darin, dass die Beschaffenheit und die Menge des Niederschlags bei einiger Uebung eine approximative Schätzung des grösseren oder geringeren Phenolgehalts der Lösungen gestattet.

5. Phenolreaction mit salpetersaurem Quecksilberoxydul und einer Spur salpetriger Säure.*) Eine grössere Empfindlichkeit als circa $^1/_{15000}$ gelang Almén niemals zu constatiren und selbst bei grösserem Phenolgehalt der Lösung missglückte die Reaction öfters.

6. Phenolreaction mit salpetersaurem Quecksilberoxyd und einer Spur salpetriger Säure. Diese Reaction ist nach Almén vorzüglich gut. Man versetzt die Phenollösung mit einer möglichst neutralen Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, erhitzt zum Kochen und fügt sodann eine sehr verdünnte Lösung von rauchender Salpetersäure oder salpetrigsaurem Kali vorsichtig und tropfenweise hinzu. Lösungen von einem Th. Phenol bis zu 30,000 Th. Wasser geben sofort schöne, intensiv rothe Flüssigkeiten. 1 Th. Phenol auf 150,000 und 200,000 Th. Wasser gab keine Reaction bei Zusatz von Untersalpetersäure, wohl aber mit salpetrigsaurem Kali und dürfte eine Verdünnung von $^1/_{200000}$ die Grenze der Empfindlichkeit dieser Reaction sein.

7. Phenolreaction mit Millon's Reagens. Das Reagens war durch Lösen von Quecksilber in gewöhnlicher rauchender Salpetersäure in der Wärme und Verdünnen der Lösung mit 2 Vol. Wasser bereitet. Erhitzt man eine Phenollösung mit 5—10 Tropfen des Millon-schen Reagens zum Kochen und setzt der siedend heissen Mischung vorsichtig und tropfenweise so viel Salpetersäure hinzu, bis die beim Kochen entstandene Fällung wieder verschwunden ist, so nimmt die Mischung eine schöne rothe Farbe an, die nach kurzer Zeit noch intensiver wurde. Die Reaction ist einfach und misslingt niemals. Ein grosser Ueberschuss von Salpetersäure muss vermieden werden. Die rothe Farbe ist sehr intensiv und hält sich mehrere Tage unverändert.

*) Diese Zeitschr. 11, 173.

Im Hinblick auf Einfachheit, Sicherheit der Ausführung und noch mehr in Bezug auf ihre Empfindlichkeit soll diese Reaction alle anderen übertreffen. Die Grenze für die Empfindlichkeit scheint, wenn man etwa 20 cc zur Prüfung verwendet, erst bei der Verdünnung von $^1/_{2000000}$ zu sein, so dass also damit etwa $^1/_{100}$ mg Phenol nachweisbar ist. Was aber die Sicherheit betrifft, so geben bekanntlich andere Substanzen auch mit Millons Reagens eine ähnliche rothe Färbung.

Salicylsäurereactionen.

Reaction 2. Erwärmen einer Mischung von Salicylsäure mit Ammon und unterchlorigsaurem Natron schlug constant fehl.

Reaction 4. Die Herstellung von Tribromphenol gelang mit Salicylsäure beinahe ebenso vortrefflich wie mit Phenol. Bei Verdünnungen von $^1/_{40000}$ und $^1/_{50000}$ wurden weder Niederschläge noch mikroskopische Krystalle erhalten.

Reaction 7. Kochen mit Millon's Reagens und Zusatz von wenig Salpetersäure gelang ebensowohl mit Salicylsäure wie mit Phenol. Die rothe Farbe trat auch bei einer Verdünnung von 1 Th. Salicylsäure mit 1 Million Th. Wasser ein und selbst hier schien die Grenze noch nicht erreicht zu sein.

Reaction 1. Violettfärbung durch Zusatz von sehr wenig Eisenchloridlösung gelang mit Salicylsäure vortrefflich und besser als mit Phenol. Die Reaction ist für Salicylsäure so empfindlich und gleichzeitig momentan, dass man sofort bei Zusatz von Eisenchlorid und Umschütteln eine intensive violette Färbung bei Verdünnungen von $^1/_{100000}$ bekommt.

Schliesslich bemerkt Almén, dass man nach Zusatz von Schwefelsäure zu 100—200 cc Menschenharn, Pferdeblutserum und Pferde- und Ochsenblut ein Destillat erhält, welches mit Millon's Reagens schöne und ziemlich starke Phenolreaction gibt, obschon die Menge des Phenols so gering ist, dass der unmittelbare Nachweis desselben mit anderen Reagentien nicht gelang.

Reaction auf Fuchsin. Verdünnt man nach Flückiger*) eine Fuchsinlösung bis zur schwachen Färbung und fügt sodann Chlorwasser hinzu, so verdunkelt sich die Flüssigkeit höchst auffallend und wird missfarbig. Lässt man in die verdünnte Fuchsinlösung etwas Bromdampf fallen, so entsteht eine ebenfalls sehr reiche violette Färbung oder nach

*) Zeitschr. des österr. Apotheker-Vereins 15, 363.

einiger Zeit violette Flocken; in beiden Fällen ist die dunklere Färbung sehr beständig. Der Farbstoff des Weins und der Himbeeren hingegen wird durch Brom und Chlor augenblicklich zerstört. Fuchsin im Wein und Himbeersyrup ist daher auf den ersten Schlag zu erkennen, wenn man den Bleichungsversuch mit Chlorwasser oder Bromdampf vornimmt. Unverfälschte Waare wird hellgelblich, während Fuchsin Färbungen veranlasst, die weit dunkler aussehen als die ursprüngliche Probe.

Ueber den Nachweis geringer Mengen von Alizarin im Purpurin. Das verschiedene Verhalten, welches Alizarin und Purpurin zeigen, wenn man ihre Lösungen in Alkali der Luft aussetzt, gibt nach den Untersuchungen von E. Schunck und H. Römer*) ein Mittel an die Hand, die geringsten Mengen Alizarin neben gewissen Mengen von Purpurin nachzuweisen. Die Verfasser lösten etwa 1 g eines Gemenges von 99 % Purpurin und 1 % Alizarin in Natronlauge und setzten diese Lösung so lange der Luft aus, bis sie fast farblos geworden, und die Absorptionsbänder des Purpurins auf erneuten Zusatz von Alkali nicht mehr im Spectrum zu sehen waren. Das Purpurin wird hierbei zerstört, das Alizarin wird aus seiner Natronverbindung durch Salzsäure in Freiheit gesetzt, durch Aether aufgenommen und kann dann leicht durch sein Spectrum identificirt werden, welches durch die Zersetzungsproducte des Purpurins nicht im Mindesten beeinflusst wird. Auch mit 0,005 g des obigen Gemenges, in welchem also 0,00005 g Alizarin enthalten sind, gelingt der Nachweis.

Prüfung des Weines auf Glycerin. Nach E. Reichardt**) versetzt man das Weinextract mit gelöschtem Kalk bis zum schwachen Vorwalten, wodurch Bernsteinsäure und auch Zucker in die in Alkohol unlöslichen Kalkverbindungen übergeführt werden. Kocht man sodann den Trockenrückstand mit Alkohol von 90 % aus, so hinterbleibt beim Eindunsten des Filtrats im Wasserbade das Glycerin völlig rein und farblos. Gegenversuche ergaben dem Verf. sehr übereinstimmende Resultate; in völlig reinen Weinen wurden 0,978—1,667 % Glycerin gefunden.

Bei gallisirten Weinen findet sich das unvergährbare Amylin der käuflichen Kartoffelzucker ebenfalls in der alkoholischen Lösung. Dasselbe kann von Glycerin durch wiederholte Behandlung mit absolutem Alkohol geschieden werden.

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **10**, 172.

) Arch. d. Pharm. **7, 408.

Zur Prüfung des Rothweins auf Malvenfarbstoff. Zu der von Böttger*) angegebenen Prüfung des Rothweins auf Malvenfarbstoff mittelst Kupfernitrats bemerkt K. Calmberg**) Folgendes: Der aus rothen Trauben, natürlich von mir selbst dargestellte Farbstoff, den ich zu vergleichenden Versuchen stets vorräthig halte, erscheint nach obiger Behandlung, wenn die Kupferlösung heiss zugesetzt wird, sofort und wenn kalt etwas langsamer, schön violett. In beiden Fällen wird diese Farbe nach kurzer Zeit intensiver, ohne von Anfang an den geringsten grünen Schein zu zeigen. Das Verhalten der echten Farbe ist mithin gerade so, wie dasjenige, welches von Böttger der Malvenfarbe zugeschrieben wird.

W. Stein***) bestätigt die Böttger'sche Reaction, jedoch nur für unvermischten oder wenig Weinroth enthaltenden Malvenwein. Wenn dagegen nur 20 % von letzterem dem echten Rothwein beigemengt sind, so lässt sich das Malvenroth auf diese Weise nicht mehr erkennen. Stein führt dann fort:

Das wissenschaftlich Interessante an dieser Reaction besteht nach meinem Dafürhalten darin, dass sie eine rein optische ist, welche ich mir auf folgende Weise erkläre. Sowohl das Roth des Weines als der Malvenblüthen sind dreitheilige Farben, welche Roth, Gelb und Blau enthalten. Das Weinroth enthält aber neben dem Roth und Blau mehr Gelb als das Malvenroth. Wenn daher das Blau der Kupferlösung zu dem des Weines hinzukommt, so vermag es das ganze vorhandene Gelb zu Weiss aufzuheben. Als Restfarbe bleibt etwas Roth mit einem Ueberschuss von Blau, den ich wenigstens bei wiederholter vorschriftsmässiger Ausführung des Versuches stets beobachtet habe. Die Flüssigkeit erscheint nur farblos, wovon man sich überzeugen kann, wenn man sie in eine kleine Porzellanschale ausgiesst. Bei gleicher Behandlung des Malvenroths bleibt wegen des geringen Gehalts an Gelb, fast alles Roth unverändert und bildet mit dem noch mehr überschüssigen Blau ein lebhaftes Violett. Ferner wenn man, anstatt Kupferlösung allein, eine solche mit Nickellösung gemischt anwendet, so bleibt nicht eine violette, sondern, in der Schale gesehen, eine schmutzig blaue Farbe.

Auch ich bin bei verschiedenen wirklich reinen Rothweinen mit der Böttger'schen Reaction selten zu einem übereinstimmenden Resultat

*) Diese Zeitschr. **15**, 107.

) Arch. d. Pharm. **211, 47.

***) Dingler's polyt. Journ. **224**, 583.

gekommen, so dass ich das Verfahren lange wieder aufgegeben habe. Selbst die reine Malvenfarbe zeigt unter Umständen ein verschiedenes Verhalten. Während bei frisch bereiteter Malvenfarbe die damit gefärbten Weine durch Kupfervitriol schön violett gefärbt werden, treten bei Weinen die mit einer älteren Malvenfarbe, aus welcher sich bereits ein Theil des Pigmentes unlöslich abgeschieden hatte, Nüancirungen der verschiedensten Art ein, wodurch nach meiner Erfahrung die Reaction alle Sicherheit verliert.

Ueber die Erkennung künstlich gefärbter Weine. W. Stein *) gründet seine Methode auf das Verhalten von Fuchsin, Indigo, Blauholz, Rothholz, Cochenille, Kirschen, Heidelbeeren, Hollunderbeeren, (Sambucus nigra) Ligusterbeeren und Malvenblüthen (Malva arborea) zur Wollfaser und zur Thonerde. Nach diesem Verhalten können die genannten Farbstoffe in drei Gruppen eingetheilt werden, nämlich in solche,

1) welche sich unmittelbar mit der Wollfaser verbinden: Fuchsin, Indigo;
2) welche dazu einer Beize bedürfen: Farbstoffe von Blauholz, Rothholz, Cochenille;
3) deren Verbindungsfähigkeit mit der reinen sowohl, als mit der gebeizten nur sehr schwach ist, während sie sich leicht mit Thonerde (auch Bleioxyd und andern Metalloxyden) verbinden: die Farbstoffe des Weines, der Kirschen, **) Heidelbeeren, Hollunderbeeren, Ligusterbeeren, Malvenblüthen.

Die Glieder der ersten und zweiten Gruppe lassen sich leicht und sicher durch Ausfärben auf Wolle einzeln nachweisen und von denen der dritten Gruppe trennen, folglich auch in Gemischen mit Weinroth erkennen. Stein benutzt dazu das sehr weisse Wollengarn, wie es zu Stickereien verwendet wird. Dasselbe musste jedoch zuvor wiederholt mit Wasser ausgewaschen werden, weil es sehr merkliche Mengen von schwefliger Säure enthielt.

Von den Gliedern der dritten Gruppe kann man das Gleiche nicht sagen. Sie besitzen ein so ähnliches Verhalten gegen alle vom Verf. angewendeten Reagentien, dass es nicht gelungen ist, jedes einzelne,

---

*) Dingler's polyt. Journ. 224, 533.

**) Der Farbstoff der Kirschen scheint sich, vielleicht je nach der Varietät, verschieden zu verhalten, denn Vogel gibt an, dass der von ihm geprüfte durch Bleiessig bei Gegenwart von Alkohol nicht vollständig ausgefällt worden sei, was für den von Stein benutzten nicht zutreffend ist.

selbst im unvermischten Zustande, von allen übrigen, das reine Weinrot und Malvenroth ausgenommen, mit Sicherheit zu unterscheiden. Di scheint aber auch gar nicht nothwendig; vielmehr genügt es im gegebene Falle, die künstliche Färbung des Weines mit diesen Surrogaten übe haupt festzustellen, da keines derselben in sanitärer Beziehung Bedenke erregen kann. Die Lösung der so vereinfachten Aufgabe wird durch de Umstand ermöglicht, dass alle Surrogate der dritten Gruppe sich vo Weinroth durch einen grössern Gehalt an Blau unterscheiden. Es komn nur darauf an, eine Versuchsmodalität zu finden, bei welcher diese Ve schiedenheit am deutlichsten erkennbar ist. Hierbei kommt es auf d Wahl des Reagens und auf die Art seiner Anwendung an. Nach Stein Erfahrungen ist das beste Reagens eisenfreie Thonerde in Form vc essigsaurem Salz oder Alaun. Ein Eisengehalt würde wegen des Gerl stoffgehaltes der Weine störend sein. Vor allen übrigen Reagentie deren Basen sich mit den in Rede stehenden Farbstoffen verbinden, h die Thonerde den Vorzug, dass sie, wenn auch im Ueberschuss ang wendet, den normalen Farbenton des Weines nicht wesentlich veränder Insbesondere ist sie dem Bleioxyd aus diesem Grunde vorzuziehen, w Verfasser als Bleizucker, als salpetersaures Blei und als Bleiessig geprü hat. Der letztere ist wegen seiner alkalischen Reaction am wenigst geeignet, und grade damit ist das Papier getränkt, welches als «Oen krine» von Paris aus in den Handel gebracht wird. Man kann si denn auch leicht überzeugen, dass es für Gemische von Rothwein u künstlich gefärbten nicht zu brauchen ist.

Was die Art der Anwendung betrifft, so hat Verf. gefunden, da das Ausfärben mit gebeizter Wolle keine befriedigenden Resultate liefer weil die Oberfläche der Wolle, auch bei feinem Gewebe, zu uneben is um geringe Farbenverschiedenheiten, auf welche es hier ankommt, sich erkennen zu lassen. Es bietet aber die Möglichkeit, einige Surrogat wenn sie ohne Rothwein vorkommen, von einander zu unterscheide Wenn nämlich das Ausfärben so vorgenommen wird, dass man ung beizte Wolle anwendet und einen Ueberschuss von schwefelsaurer Tho erde zur Flüssigkeit setzt (z. B. $^1/_5$ Vol. von dem des Weines), so lasse sich die Farben von Kirschen, Hollunderbeeren und Malven auswasche dass nur noch ein Hauch von Farbe zurückbleibt. Die Heidelbeerfarb bleibt blasslila, die des echten Weines blassrosa zurück. Man muss a dem oben angeführten Grunde eine möglichst ebene, weisse Fläche b nutzen. Verf. hat weisses Schreibpapier, ungeleimtes Papier und endlic

einen weissen, dünnen Carton, von dem er sich überzeugt hatte, dass er nur eine Spur Eisen enthielt, benutzt, wie er als Fliessblatt gebraucht wird. Dieser saugt eine genügende Menge des Reagens, wie des Weines in einer gleichmässigen Vertheilung auf, während auf dem Schreibpapier die Vertheilung ungleichmässig ist und im ungeleimten Papier (schwedischen Filtrirpapier) die Tropfen oder Striche sich zu sehr ausbreiten. Man verfährt in einer der folgenden Weisen:

1) Der Carton wird mit der mässig concentrirten Lösung des Reagens getränkt und bei 100^0 ausgetrocknet; da hierbei die essigsaure Thonerde Säure verliert und dadurch die Farbenerscheinungen ein wenig verändert werden, so ist Alaun vorzuziehen. Auf die so vorbereitete Unterlage wird ein Tropfen des Weines aufgetropft oder ein Strich damit gemacht, wieder getrocknet und dann in destillirtes Wasser gelegt. Die Farben werden in dem Wasser liegend beurtheilt.

2) Der Wein wird in der angegebenen Weise auf die Unterlage gebracht, eingetrocknet und dann in eine Lösung von essigsaurer Thonerde gelegt. Nach kurzem Verweilen wird die Farbe beurtheilt. Da auch hierbei die Farben in der Mitte eines Tropfens weniger kräftig als an der Peripherie sind, so ist es rathsam, die letztern vorzugsweise dem Urtheile zu Grunde zu legen.

Um mit Erfolg arbeiten zu können, ist es nöthig, einen echten Wein jedesmal zum Vergleich zu benutzen, oder doch die Reaction von echtem Weine vorher genau kennen gelernt und dem Gedächtniss eingeprägt zu haben. Man wird nun finden, dass, wenn auf die erste Weise gearbeitet worden ist, die Farben sich nach dem Einlegen in Wasser besser unterscheiden als unmittelbar nach dem Eintrocknen. Deswegen ist das zweite Verfahren vorzuziehen, wenn man im Laboratorium die Prüfung vornehmen kann.

Durch diese Behandlung erscheint die reine Weinfarbe schmutzig rosa, bei Burgunder mit einem bräunlichen, bei Elbwein und andern Rothweinen mit schwach bläulichem Tone. Die Farbe des unvermischten Weines eines der Surrogate der dritten Gruppe dagegen erscheint violett bis entschieden blau (letzteres bei Malvenwein). Bei Gemischen von 10 bis 20 % der letzteren mit echtem Weine ist die Farbe roth mit d e u t l i c h b l a u e m Tone.

Man kann die Prüfung auch mit dem Weine ohne Weiteres vornehmen, indem man ihm essigsaure Thonerde zumischt und zum Kochen erhitzt. Die Thonerde zerlegt sich unter Ausscheidung eines basischen

Salzes, welches sich färbt. Die Beurtheilung der Farbe ist jedoch viel weniger leicht, weil der Niederschlag sich langsam absetzt und manchmal beim Erkalten wieder löst. Man kann aber nur nach dem vollständigen Absitzen die Farbe richtig beurtheilen. Etwas besser geht es, wenn man auf 1 Vol. essigsaure Thonerde (1 : 10), 5 Vol. Wein und 10 Vol. Alkohol mischt. Der Niederschlag setzt sich rascher ab und lässt dann die oben angegebenen Farbenverschiedenheiten gut erkennen. Ueberdies hat die über demselben stehende Flüssigkeit beim Vorhandensein von Malvenfarbstoff einen deutlich violetten Ton, wodurch sich jener von dem sehr ähnlichen der Ligusterbeeren unterscheiden lässt.

Die Erkennung der künstlichen Färbung des Weines gelingt endlich auch ohne Anwendung irgend eines besondern Reagens, durch blose Mischung desselben mit dem doppelten bis dreifachen Volum Alkohol. Schüttelt man diese Mischung während einiger Zeit kräftig und lässt dann stehen, so setzt sich innerhalb einiger Stunden ein Niederschlag ab, welcher in der Hauptsache aus Weinstein besteht, gefärbt durch den Farbstoff des Weines. Der stark blaue Ton der Farbe lässt auch hier die künstliche Färbung erkennen, jedoch ebenfalls am sichersten nur nach vollständigem Absitzen. Wenn bei diesem und dem vorhergehenden Versuche Zweifel entstehen sollten, ob nicht vielleicht nur die sehr tiefe Färbung eines Weines den blauen Ton so stark hervortreten lasse, so braucht man den ersten nur vor dem Versuche mit dem gleichen Volum Wasser zu verdünnen. Dies empfiehlt sich in Zweifelsfällen auch bei Benutzung des Thonerdepapieres.

Es würde von hohem Werthe für den vorliegenden Zweck sein, wenn es ein Mittel gäbe, das Weinroth von den Surrogaten, wenn auch nur unvollständig zu trennen. Verf. hat ein solches vergeblich gesucht und weder den Leim, noch das von Gautier vorgeschlagene Eiweiss dazu geeignet gefunden. Man überzeugt sich leicht, dass der Leim an sich die künstlichen Farbstoffe aus gerbstofffreien Lösungen nicht ausfällt, im Verein mit Gerbstoff aber als Coagulum durch Flächenanziehung wirkt. Wenn man durch beide Mittel den künstlichen Farbstoff portionenweise ausfällt, so bleibt allerdings zuletzt ein wenig Farbstoff in Lösung, der durch weitere Behandlung mit Leim und Gerbstoff nicht fällbar ist, Aber ebenso fand Stein auch das Verhalten des reinen Weinfarbstoffes, und bei Versuchen mit einem Gemische von reinem Rothwein und Malvenwein konnte er sich überzeugen, dass schon in dem ersten Niederschlage Malvenroth vorhanden war. Wer jedoch durch diese Behandlung wenn

auch eine sehr unvollkommene Trennung des Weinfarbstoffes vom künstlichen bewirken zu können glaubt, kann nach angemessener Behandlung mit Leim das Filtrat zu den Versuchen mit essigsaurer Thonerde oder Thonerdepapier benutzen.

Nach dem Vorstehenden ist nun der Gang der Untersuchung, wie Stein ihn einhält, folgender:

1) Man bringt einige Wollfäden in den Wein und lässt ihn in der Kälte etwa $^1/_4$ Stunde stehen, giesst dann ab und wäscht aus.

Die Wolle ist bläulich gefärbt: Indigo; — sie ist deutlich rosa bis carmoisin gefärbt, und die rothe Farbe verschwindet durch verdünntes Ammoniak, ebenso wie durch verdünnte Salzsäure: Fuchsin.*) Wäre Indigo neben Fuchsin vorhanden, so färbt sich das verdünnte Ammoniak bläulich. Im Zweifelsfalle wird die Flüssigkeit im Wasserbade eingetrocknet und mit einigen Tropfen Wasser übergossen, worin sich der Indigo löst.

2) Ist kein Fuchsin erkannt worden (die Gegenwart von Indigo schliesst eine künstliche Rothfärbung nicht aus), so erhitzt man etwa 10 cc des Weines mit Wolle unter Zusatz einiger Tropfen Alaunlösung zum Kochen und lässt etwa 1 Stunde stehen. Nach dem Auswaschen giesst man reichlich Kalkwasser auf und lässt ungefähr $^1/_4$ Stunde stehen. Die Farbe des Weines und der Surrogate der dritten Gruppe wird dadurch schmutzig bräunlich; wird sie fleischroth oder carmoisin, so sind Rothholz oder Cochenille vorhanden. Man wäscht aus und übergiesst mit wässeriger schwefliger Säure; sie wird zu Gelb entfärbt: Rothholz; sie wird nicht entfärbt, sondern nur roth mit gelbem Ton: Cochenille. War dagegen die Farbe durch Kalkwasser graublau bis blau geworden, so ist Blauholz vorhanden.

3) Ist weder das eine noch das andere gefunden, so trocknet man einen Tropfen des Weines, wie oben angegeben, auf weissem Fliesscarton ein und bringt ihn dann auf einer Porzellanschale in eine Lösung von

*) Nachträglich ist Verf. durch andere Versuche auf ein Mittel gekommen das Fuchsin im Weine nachzuweisen, was noch einfacher als das oben angegebene ist. Man erhitzt die Weinprobe mit wenig weissem Baumwollengarn oder Baumwollengewebe zum Kochen, lässt erkalten und wäscht aus. Reiner Wein färbt so wenig, dass nach kurzem Stehen unter Wasser die Baumwolle farblos erscheint. War Fuchsin vorhanden, so bleibt sie dauernd roth (rosa bis carmoisin) gefärbt.

essigsaurer Thonerde. Die Farbe geht von Blauroth oder Violett in Blau über: Malven oder Ligusterbeeren. Man mischt 1 cc essigsaure Thonerde mit 5 cc Wein und 10 cc Alkohol, wie oben angegeben. Die Farbe der geklärten Flüssigkeit ist violett: Malven; sie ist nur blauroth: Ligusterbeeren. Ist dagegen die Farbe des eingetrockneten Tropfens nach dem Einlegen in essigsaure Thonerde nur roth mit deutlich blauem Ton, so deutet dies auf eines der andern Surrogate der dritten Gruppe.

Ich habe die Stein'sche Methode bis jetzt nur bei Malvenwein und bei Gemischen von Malvenwein und reinem Rothwein geprüft, und bin zu recht befriedigenden Resultaten gelangt. Jedoch besteht auch hier ein Unterschied zwischen frisch bereiteter Malvenfarbe und solcher aus welcher sich nach längerem Lagern bereits ein Theil des Farbstoffs unlöslich ausgeschieden hat. Weine die mit solcher alten Malvenfarbe gefärbt waren, zeigten bei der Behandlung mit essigsaurer Thonerde auf weissem Carton eine mehr grünliche Nüance während frischer Malvenfarbstoff, wie Stein angibt, rein blau wird. (N.)

Ueber das Färben mikroskopischer Präparate mit Eosin. Nach Untersuchungen von C. H. Cech*) entkalkt man Knochen zunächst mit Salpetersäure, schliesst die übrigbleibende Gewebemasse darauf in Wallrath ein und macht mit dem Mikrotom Schnitte von 0,1 bis 0,3 mm Dicke. Diese Schnitte nehmen in einer wässerigen Eosinlösung eine prachtvoll rosenrothe Farbe an, haben jedoch den Uebelstand, dass sie zwischen Deckgläschen in Canadabalsam eingeschlossen, durch Sonnenlicht an Intensität der Färbung verlieren. Die Schnitte zeigen die bis jetzt noch nicht beobachtete Eigenschaft, in schief auffallendem Lichte grün zu erscheinen und in demselben Grade zu fluoresciren, wie verdünnte Eosin- oder Fluorescinlösungen. Diese Fluorescenz thierischer Gewebe in dünnen Schnitten ist jedoch nur dann wahrnehmbar, wenn das Gewebe mit Salpetersäure etc. behandelt wurde. Durch ein vorheriges Maceriren der Gewebesubstanz in einer Chromsäurelösung, verlieren derartig behandelte Gewebsschnitte nicht nur die Eigenschaft zu fluoresciren vollständig, sondern auch die Färbung mit Eosin wird dadurch haltbar.

*) Dingler's polyt. Journ. **223**, 630.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Ueber eine neue Methode Kohlenstoffverbindungen zu analysiren. Das Princip dieser von F. Frerichs*) vorgeschlagenen Methode ist folgendes: die zu analysirende Verbindung wird durch Erhitzen mit einer gewogenen Menge Quecksilberoxyd in einer zugeschmolzenen, vorher luftleer gemachten Glasröhre in Kohlensäure, Stickstoff und Wasser zersetzt. Die Gase werden volumetrisch bestimmt, während man die Menge des Wassers durch die Gewichtszunahme eines Phosphorsäurerohrs ermittelt. Die Substanz wird in solcher Menge verwendet, dass die Verbrennungsgase bei gewöhnlicher Temperatur und normalem Barometerstande die Verbrennungsröhre nicht ganz anfüllen. Irgend welche Gefahr ist dann beim Oeffnen derselben nicht vorhanden. Zwar darf man, um dieser Forderung zu genügen, z. B. nicht mehr als 0,08—0,1 Grm. Benzoësäure in eine Röhre von 2 cm Durchmesser und 50 cm Länge bringen. Eine so beschickte Röhre hat bei schwacher Rothglut dem Drucke von etwa 3 Atmosphären zu widerstehen, während sie wie durch besondere Versuche nachgewiesen, bei dieser Temperatur durch einen Druck von 9 Atmosphären nicht zerstört wurde.

Fig. 7.

Ausführung. Ein einseitig geschlossenes, 2 cm weites und 50 cm langes, schwer schmelzbares Glasrohr wird mit einer gewogenen Menge der zu untersuchenden Verbindung und etwa 4—5 g reinem, genau gewogenen Quecksilberoxyd beschickt. Dieselbe wird nun am offenen Ende so ausgezogen, wie es die beistehende Figur zeigt, mit einer Quecksilberluftpumpe vollständig leer gemacht und bei a mit Hülfe eines Löthrohrs zugeschmolzen.

Die Röhre schiebt man in ein mit Magnesit ausgekleidetes, dickwandiges Eisenrohr und erhitzt in einem gewöhnlichen Verbrennungsofen mit kleinen Flammen zur schwachen Rothglut. Nach einigen Stunden ist die zu analysirende Verbindung vollständig zersetzt. Das abgekühlte

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch z. Berlin 10, 26.

Glasrohr verbindet man am ausgezogenen Ende vermittelst eines Gummischlauchs wieder mit der Luftpumpe und bricht die Spitze a innerhalb des Schlauches ab. Das gebildete Gasgemenge wird in das Eudiometer b übergeführt und in bekannter Weise, am bequemsten im Frankland-schen Gasanalysenapparat, untersucht. Erhitzt man jetzt das Verbrennungsrohr, ohne dasselbe von der Luftpumpe zu entfernen zur hellen Rothglut, so wird alles überschüssige Quecksilberoxyd in Quecksilber und Sauerstoff zerlegt. Den letzteren führt man in derselben Weise, wie vorher das Gasgemisch in ein zweites Eudiometer über und berechnet aus seimem Volum den Sauerstoffgehalt der untersuchten Verbindung.

Das Wasser soll durch die Gewichtszunahme eines Phosphorsäurerohrs bestimmt werden, welches zwischen dem Verbrennungsrohr und der Luftpumpe eingeschaltet ist.

Methode der Bestimmung der Halogene in organischen Substanzen. W. Klobukowsky*) hat auf Veranlassung von A. W. Hofmann die E. Kopp'sche**) Methode zur Bestimmung der Halogene in organischen Verbindungen einer Prüfung unterworfen und empfiehlt die Ausführung in folgender Weise. Man nimmt eine schwer schmelzbare Glasröhre von 60 cm Länge, 5—6 mm innerem Durchmesser und nicht ganz 1 mm Wandstärke. Die Röhre wird am einen Ende zugeschmolzen, an dem anderen etwas ausgerändert, so dass die Oeffnung zur Aufnahme eines kleinen, kurzhalsigen Trichters passend wird. Nachdem man die abgewogene Substanz mit Eisenoxyd (durch Glühen von reinem Eisensulfat an der Luft dargestellt) in einem Porzellanmörser innig gemischt hat, bringt man das Gemenge durch den Trichter in die Röhre hinein, spült mit Eisenoxyd einigemal nach, so dass die Mischung und das zum Nachspülen benutzte Eisenoxyd eine Länge von 20—25 cm einnimmt, schiebt darauf die Eisenspiralen aus ziemlich dünnem Claviersaitendraht hinein und füllt schliesslich den übrigen Raum der Röhre mit dem entwässerten kohlensauren Natron. Man legt die Röhre in den Verbrennungsofen, wobei man Sorge trägt, den grössten Theil der mit Soda gefüllten Röhre herausragen zu lassen. Zuerst werden die Eisenspiralen zum Glühen gebracht, dann fängt man an, den die Mischung enthaltenten Theil von vorn nach hinten bis zum zugeschmolzenen Ende zu erhitzen; hat man die hohe Temperatur etwa 5—10 Minuten lang ein-

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **10**, 290.

) Diese Zeitschr. **15, 107.

wirken lassen, so kann man die Zersetzung als vollendet betrachten. Sobald die Röhre aufhört zu glühen, nimmt man sie aus dem Ofen heraus und wischt sie mit einem trocknen Handtuch in rascher Bewegung ab. Die so gereinigte Röhre verschliesst man mit einem Finger und senkt sie mit dem zugeschmolzenen Ende in ein verhältnissmässig hohes, zu $^1/_5$ mit kaltem Wasser gefülltes Becherglas. Stellt man diese Manipulation mit Vorsicht an, so zerspringt die Röhre in kleine Splitter, ohne dass Wasser umhergespritzt wird, während das Eisenoxyd mit den Spiralen unter Zischen ins Wasser fällt. Aus dem nicht zersprungenen, kalten, mit Soda gefüllten Theil der Röhre, laugt man letztere mit Wasser aus. Das Gesammtvolum der Flüssigkeit betrage 100—150 cc. Nachdem man die Masse 30—40 Minuten lang im Wasserbade erhitzt hat, wird filtrirt und das Unlösliche mit warmem Wasser ausgewaschen. Im Filtrat bestimmt man die Halogene nach den üblichen Methoden mit Silbernitrat. Die mit Chloranil, Bromanilin und Jodmethyl ausgeführten Bestimmungen gaben gute Resultate. Da die Verbrennungsröhren verhältnissmässig eng sind, so ist es nöthig die für die Flüssigkeiten bestimmten Kugeln länglich zu blasen. Die Eisendrahtspiralen werden nach der Operation im Wasserstoffstrom reducirt und von Neuem angewandt.

IV. Specielle analytische Methoden.

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

C. Neubauer.

Quantitative Bestimmung des Schwefelcyansäuregehalts im Speichel. J. Munk*) bestimmte den Schwefelcyansäuregehalt des Speichels nach einer ihm von Salkowski vorgeschlagenen Methode, welche im Princip auf der Bestimmung der Sulfocyansäure als Sulfocyansilber beruht. Versetzt man die Sulfocyansäure oder eins ihrer löslichen Salze mit Silbernitrat, so entsteht ein weisser, käsiger Niederschlag, der sich im Licht schwärzt, wenn auch weniger als Chlorsilber und sich weder in Säuren, auch nicht in Salpetersäure, noch überschüssiger Silberlösung auflöst; dagegen ist er, wie Chlorsilber, in Aetzammoniak löslich;**) er zeigt die-

*) Virchow's Archiv 69. Vom Verf. eingeschickt.

**) Vergl. Liebig u. Wöhler's Handwörterbuch der Chemie. Bd. VII (1859.) S. 966.

selben chemischen Eigenschaften, wie AgCl und lässt sich somit, wenn er mit letzterem zusammen vorkommt, nicht von ihm abscheiden. Dagegen kann man in einem solchen Niederschlage, der Chlorsilber und Sulfocyansilber gleichzeitig enthält, nachdem man ihn getrocknet, durch Schmelzen mit Soda und Salpeter den Schwefel des Sulfocyansilbers in Schwefelsäure überführen und diese in bekannter Weise als schwefelsauren Baryt bestimmen. Aus der Menge des erhaltenen $BaSO_4$ lässt sich der Gehalt an Sulfocyansäure einfach berechnen, da 1 Theil $BaSO_4$ 0,253 Sulfocyansäure oder 0,348 Sulfocyan-(Rhodan-)Natrium entspricht. In eiweissfreien Flüssigkeiten kann man die Fällung mit $AgNO_3$ und HNO_3 direct vornehmen; ist aber Albumen in der zu untersuchenden Flüssigkeit, wie z. B. im Speichel, der immer Spuren davon enthält, so würde zugleich mit den Chlor- und Rhodanverbindungen das Eiweiss gefällt werden und dann durch seinen Schwefelgehalt die Bestimmung ganz ungenau machen. Deshalb geht man zweckmässig auch hier vom Alkoholextract des Speichels aus, in den weder Eiweiss noch Mucin, noch Sulfate übergehen, löst nach Verjagen des Alkohols den Rückstand in Wasser, versetzt mit $AgNO_3$ und HNO_3, bis keine weitere Fällung mehr erfolgt, trocknet den sorgfältig ausgewaschenen Niederschlag sammt Filter im Luftbade bei 100° C., schmilzt ihn im Silbertiegel mit reiner Soda und Salpeter, fällt die in Wasser aufgenommene Schmelze mit $BaCl_2$ und HCl und bestimmt den $BaSO_4$ durch Wägung des geglühten Niederschlages. Da $BaSO_4$ in überschüssiger Salz- und Salpetersäure zum Theil löslich ist, so muss man die Schmelze zur Verjagung der überschüssigen Salpetersäure wiederholt mit reiner Salzsäure*) auf dem Wasserbade abdampfen und erst dann die Fällung mit $BaCl_2$ vornehmen.

Verf. fand so für 100 cc Speichel:

1)	0,042 $BaSO_4$,	entsprechend	0,011	$HCNS$	oder	0,015	$NaCNS$,
2)	0,035	«	0,009	«	«	0,012	«
3)	0,047	«	0,012	«	«	0,016	«

im Durchschnitt also 0,01 pCt. Schwefelcyansäure oder 0,014 pCt. Schwefelcyannatrium.

Ausserdem wurden von jeder Probe je 10 CC. Speichel mit chlorfreiem Salpeter abgedampft, der Rückstand über freiem Feuer schwach geglüht und in der Schmelze durch Titriren mit Silberlösung der Chlorgehalt bestimmt. Es ergab sich für

*) Die käufliche „reine Salzsäure" wurde zu diesem Zwecke durch Destillation rectificirt.

1) 0,17 pCt. NaCl,
2) 0,195 « «
3) 0,16 « «

im Durchschnitt also 0,175 pCt. NaCl, mithin ist der Gehalt des Speichels an Chlornatrium durchschnittlich 12mal so gross, als an Rhodannatrium. Es würde demnach bei der directen Titrirung des nicht veraschten Speichels mit Silberlösung die Bestimmung der Chloride in Folge der gleichzeitigen Fällung der Rhodanate etwa um $^{1}/_{12}$ zu hoch ausfallen müssen. Da ausserdem einige im Speichel enthaltene organische Substanzen, die sogenannten Extractivstoffe, das Silbernitrat zum Theil reduciren und so einen Mehrverbrauch an Silberlösung bewirken, würde sich für die Bestimmung der Chloride nur die Titrirung des veraschten oder durch Schmelzen mit reinem Salpeter von seinen organischen Bestandtheilen befreiten Speichels empfehlen. Die letzte Methode zieht Verf. vor, weil selbst bei mässigem Glühen zu leicht ein Verlust an Chloralkalien entsteht.

Es ist wohl kaum nöthig zu bemerken, dass der Speichel vor der Rhodanfällung jedesmal sorgfältig filtrirt wurde; indess enthält er auch dann noch vereinzelte, sehr feine, suspendirte Partikelchen, wie Epithelreste u. A.; diese konnten bei dem beschriebenen Verfahren, bei dem die Verf. von dem Alkoholauszug des Speichelrückstandes ausgingen, eine Fehlerquelle nicht abgeben.

Eine Modification des obigen Verfahrens fand einige Male in der Weise statt, dass die Verf. den Speichel mit überschüssiger Essigsäure versetzten; dadurch wurde der Schleim ausgefällt, der beim Niedersinken auch jene feinen Partikelchen mechanisch mit niederriss. Das Filtrat wurde mit Silberlösung versetzt und weiterhin ganz so wie oben verfahren. Das in überschüssiger Essigsäure lösliche Eiweiss ging in das Filtrat der Silberfällung über. Auch dieses Verfahren gibt gute Resultate, die von denen der ersterwähnten Methode nur wenig differiren.

Schliesslich thun die Verf. noch eines, wenn auch sehr seltenen Vorkommnisses Erwähnung. In der weitaus grössten Mehrzahl der Fälle ist der Speichel von schwach, aber deutlich alkalischer, selten neutraler Reaction, und nur hin und wieder — dem Verf. ist dies bei einer recht ansehnlichen Reihe von Prüfungen im Ganzen nur zwei Mal vorgekommen — findet sich schwach saurer Speichel*). Nun zersetzt sich aber die

*) Hoppe-Seyler (a. a. O. S 401) gibt an, dass der Speichel nach längerem Nüchternsein und besonders nach vielem Sprechen sauer werden kann.

Sulfocyansäure in wässeriger Lösung, noch schneller unter der Einwirkun starker Säuren, bei 100° C., während ein Theil unzersetzt entweicht zu Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Ammoniak und schliesslich Blau säure *). Schon beim Abdampfen auf dem Wasserbade findet nach an gestellten Versuchen der nämliche Vorgang statt, wenn auch in wei schwächerem Grade. Immerhin würde es sich, um einen etwaigen Ver lust an Sulfocyansäure zu vermeiden, empfehlen, darauf zu achten, das die Reaction des abdampfenden Speichels alkalisch ist, anderenfalls ei wenig Sodalösung hinzuzufügen.

Es liegt auf der Hand, dass das beschriebene Verfahren auc für andere thierische Flüssigkeiten, wenn in ihnen Rhodan, sei es con stant oder accidentiell, vorkommen sollte, geeignet sein würde; am ein fachsten würde es sich für eiweissfreie Flüssigkeiten, z. B. den Harn gestalten, bei denen man sofort die Fällung mit $AgNO_3$ vornehmei könnte. Dadurch wird das Verfahren erheblich abgekürzt und so jed einzelne Bestimmung schneller ausführbar.

Ueber die Bestimmung der Schwefelsäure im Harn. In ver schiedenen Publicationen **) hat E. Baumann ***) das Vorkommen und di Entstehung einer Anzahl von Verbindungen im Thierkörper beschrieben die das Gemeinsame haben, dass sie alle bei Einwirkung starker Mineral säuren in Schwefelsäure und aromatische Verbindungen gespalten werden Dieselben entstehen im Thierkörper aus präformirter Schwefelsäure, s dass man dieselben nicht sowohl als eine besondere Form der Ausschei dung des Schwefels, als der Schwefelsäure zu betrachten hat. Au der schon früher mitgetheilten Methode der Bestimmmung dieser i keinem normalen Harn fehlenden Aetherschwefelsäuren geht hervor, das die bislang übliche Methode der Schwefelsäurebestimmung im Harn, Aus fällen des salzsauren Harns mit Chlorbaryum, über den Gehalt desselbe an schwefelsauren Salzen keinen richtigen Aufschluss geben kann, un dass alle bisherigen Angaben über Schwefelsäuregehalt des Harns eine Correctur bedürfen.

Nachdem mehrere der oben genannten Substanzen in reinem Zu stande dargestellt, nach ihrer chemischen Constitution und ihren Eigen

*) Gmelin's Handbuch der org. Chemie. IV. Aufl. (1848) Bd. I. S. 45 und Handwörterbuch d. Chem. a. a. O. S. 470.

**) Pflüger's Arch. 12, 69; 13, 285. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch 9, 54, 1389.

***) Zeitschr. f. physiol. Chemie 1, 70. (Vom Verf. eingeschickt.)

schaften genau gekannt sind, hält B. es nicht für überflüssig, die möglichst einfache Bestimmungsmethode der Schwefelsäure und der gepaarten Schwefelsäuren im Harn zu fixiren.

Keine der bis jetzt im Harn gefundenen gepaarten Schwefelsäuren wird bei 1 stündigem Erwärmen des mit verdünnter Essigsäure versetzten Harns zerlegt; dieselben werden dagegen sämmtlich gespalten, wenn sie in einer Lösung, die nur eine ganz geringe Menge Salzsäure enthält, einige Minuten erwärmt werden, oder einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen bleiben. Die in Form von Salzen im Harn enthaltene Schwefelsäure kann deshalb nur in essigsaurer Lösung ausgefällt werden.

25 oder 50 cc Harn werden mit Essigsäure, einem gleichen Volumen Wasser und Chlorbaryum im Ueberschuss versetzt, und auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich der Niederschlag klar abgesetzt hat, was nach $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden der Fall ist. Der abfiltrirte Niederschlag wird erst mit Wasser, dann mit warmer verdünnter Salzsäure und zuletzt wieder mit Wasser ausgewaschen; sein Gewicht ergibt die Menge der in Form von Salzen im Harn enthaltenen Schwefelsäure.

Das mit den Waschwassern vereinigte Filtrat wird noch mit etwas verdünnter Salzsäure versetzt und erwärmt, bis der in einigen Minuten gebildete Niederschlag sich klar abgesetzt hat; (B. hat früher 1 stündiges Erwärmen für die Abscheidung dieses 2. Niederschlags angegeben, um absolut sicher zu sein, dass alle gepaarten Schwefelsäuren zersetzt würden.) Der 2. Niederschlag enthält neben schwefelsaurem Baryt braune, harzige Substanzen, die nach dem Abfiltriren durch Waschen mit heissem Alkohol zum grössten Theil entfernt werden können; zuletzt wird der Niederschlag wieder mit heissem Wasser ausgewaschen. Das Gewicht des 2. Niederschlags von schwefelsaurem Baryt ergibt die Menge der in dem Harne enthaltenen gepaarten Schwefelsäure.

Ueber das Vorkommen von Milchzucker im Harn der Wöchnerinnen (Lactosurie). Fr. Hofmeister *) untersuchte den stark reducirend wirkenden und rechtsdrehenden Urin einer Wöchnerin, der mit dem Katheter entnommen wurde. Der Weg, den Hofmeister bei der Untersuchung einschlug, weicht in mehr als einer Beziehung von dem von früheren Untersuchern in ähnlichen Fällen eingehaltenen ab. Im wesentlichen beruht er auf der von Leconte und Brücke in Anwen-

*) Zeitschr. f. physiol. Chemie 1, 101.

dung gezogenen Fällbarkeit des Zuckers mittelst essigsauren Bleies und Ammoniaks; bei der näheren Ausführung glaubt der Verf. jedoch folgende Momente besonders im Auge behalten zu müssen:

1) Der Harn kam nur frisch zur Untersuchung; jedes Eindampfen desselben wurde vermieden, weil sowohl längeres Stehenlassen, als das Einengen auf dem Wasserbad Zersetzung herbeiführen kann. In einem Falle konnte nach dem Eindampfen auf ca. ein Fünftel und Ausfällen mit Alkohol weder im Niederschlag noch im Filtrat mit dem Polarimeter die ursprünglich in bedeutender Menge nachweisbare rechtsdrehende Substanz wiedergefunden werden.

2) Bei Fällung des Harnes mit Bleizucker und Ammoniak wurde nicht bloss der ersterhaltene Niederschlag berücksichtigt, sondern das Fällen so lange fortgesetzt, als mit dem Polarimeter active Substanz im Filtrate nachweisbar war. In dem später näher beschriebenen Falle enthielt gerade der ersterhaltene Niederschlag keine nachweisbaren Mengen der zuckerartigen Substanz.

3) Um die zersetzende Wirkung der bei Zerlegung der Bleiniederschläge mit Schwefelwasserstoff frei werdenden Säuren hintanzuhalten, wurden dieselben durch Schütteln mit Silberoxyd, soweit dies thunlich, entfernt, der Rest neutralisirt. Nur genau neutrale Flüssigkeiten wurden einer höheren Temperatur ausgesetzt.

Verf. führt diese Momente ausdrücklich an, weil einerseits ihre Nichtbeachtung seitens früherer Untersucher die negativen Resultate derselben erklärt, (vorausgesetzt, dass denselben überhaupt geeignetes Material zu Gebote stand,) andererseits, weil er glaubt, dass sie auch bei Untersuchung anderer Flüssigkeiten auf Zucker Beachtung verdienen.

Der Harn stammte von einer gesunden Wöchnerin mit ausgesprochener Milchstauung; er wurde in mehreren Portionen gewonnen, die im Polarimeter eine rasche Abnahme der Ausscheidung von rechtsdrehender Substanz erkennen liessen. So zeigte

die erste Portion (250 cc Nachmittagsharn) im 200 mm langen Rohr eine Rechtsdrehung von . . . . . 1° 41′
die 2. Portion (Abendharn) . . . . . . 1° 33′
« 3. « (Nachtharn) . . . . . . 1° 18′
« 4. « (Morgenharn) . . . . . . 22′

Es wurde daher nach der 4. Portion das Sammeln des Harns abgebrochen. Die 2—4 Portion betrugen zusammen 360 cc und zeigten nach genauer Mischung eine Rechtsdrehung von 56′ im 200 mm langen Rohr.

Die gesammte Harnmenge wurde zunächst mit neutralem essigsaurem Blei ausgefällt, der Niederschlag mit der Pulsirpumpe abfiltrirt und ausgewaschen, Filtrat und Waschwasser vereinigt und mit Ammoniak versetzt, bis kein Niederschlag mehr erfolgte.

Da das Filtrat im Polarimeter trotz der bedeutenden Verdünnung noch eine Rechtsdrehung von 50′ zeigte, wurde es nochmals mit Bleizucker und Ammoniak gefällt.

Das jetzt erhaltene Filtrat zeigte immer noch eine Drehung von + 15′, nach nochmaligem Fällen aber nur noch von + 2′. Um auch diese Reste nicht verloren gehen zu lassen, wurde die Procedur nochmals wiederholt.

Nach Zerlegung der ausgewaschenen und in Wasser suspendirten Niederschläge mit Schwefelwasserstoff in der Kälte zeigte die Untersuchung der Filtrate, dass der ersterhaltene Niederschlag wider Erwarten keine wahrnehmbare Quantität der reducirenden und optisch wirksamen Substanz enthalten hatte; die Hauptmasse derselben fand sich in der 2. und 3. Fraction, aber auch der letzterhaltene Niederschlag enthielt noch ganz erhebliche Quantitäten.

Nach dem Auswaschen der Schwefelbleiniederschläge wurden die optisch wirksamen Filtrate und die ihnen entsprechenden Waschwasser vereinigt und mit frischgefälltem Silberoxyd geschüttelt.

Die vom ausgeschiedenen Chlorsilber, phosphorsauren Silber und überschüssigem Silberoxyd abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Schwefelwasserstoff von gelöstem Silber befreit und das Filtrat mit kohlensaurem Baryt eingedampft, um etwa vorhandene Essigsäure (aus mitgefälltem basisch essigsaurem Blei) unschädlich zu machen. Die auf ein kleines Volum gebrachte, aber nicht syrupöse Flüssigkeit wurde nach nochmaligem Filtriren mit so viel 90procentigem Alkohol versetzt, dass ein flockiger, rasch sich absetzender Niederschlag entstand. Derselbe enthielt keine reducirende oder optisch wirksame Substanz und wurde daher durch Filtriren entfernt. Das Filtrat über Schwefelsäure gestellt, schied beim Eindunsten am Rande krystallinische Massen aus, die nach dem Filtriren und vorsichtigem Waschen mit verdünntem Alkohol sich als wenig gefärbt und aschearm herausstellten. Aus dem Filtrat wurden durch Einengen und Versetzen mit Alkohol noch weitere Krystallisationen erhalten. Die Gesammtmenge der bei diesem Versuch erhaltenen, wenig gefärbten und nur geringe Mengen Asche enthaltenden Substanz belief sich auf 3,42 g.

Die Reinigung der Substanz behufs ihrer Identificirung geschah theils durch Umkrystallisiren aus Wasser (einmal unter Zusatz von Thierkohle) theils durch Extrahiren der trockenen Substanz mit kochendem, 60—70-procentigem Alkohol, welcher die den Krystallen anhängende schmierige

Substanz ungelöst zurücklässt, und wurde so lange fortgesetzt, bis d Krystalle völlig farblos und aschefrei erhalten wurden.

Die nähere Untersuchung der reinen Substanz ergs ihre völlige Identität mit Michzucker.

Es wurden Krystallform, Schmelzpunkt, Krystallwassergehalt, Z sammensetzung, optische Wirksamkeit, Reductionsvermögen und Spaltbark durch Einwirkung verdünnter Säuren bestimmt und übereinstimmend n den Eigenschaften des Milchzuckers gefunden.

Ueber Indicanausscheidungen in Krankheiten. H. Senator bediente sich zu quantitativer Bestimmung des Indicans im Urin ein abgekürzten Methode, die darin besteht, dass man in einem etwas gross Reagensglase den zu prüfenden Harn (10—15 cc) mit der gleich Menge rauchender Salzsäure mischt, allmählich eine concentrirte Chl kalklösung bis zur vollständig eingetretenen Blaufärbung tropfenwei hinzufügt und mit Chloroform schüttelt. Das letztere nimmt den fris entstandenen Indigo leicht auf und setzt sich je nach der Menge d selben in verschieden tiefen Nüancen von Blau am Boden schnell a Bei blassen Harnen (und gerade diese erweisen sich häufig am reichst an Indican) kann man auf diese Weise nach einiger Uebung die Meng des Indigos mit einer für klinische Zwecke vollkommen hinreichend Sicherheit schätzen, weit besser, als z. B. der Eiweissgehalt des Har geschätzt zu werden pflegt.**) Dunklen Urin, dessen anderweitige Far stoffe, wie Jaffé mit Recht hervorhebt, durch Salzsäure und Chlor störender Weise verändert werden, kann man durch Ausfällen mit Bl essig (unter Vermeidung eines Ueberschusses) meistens so entfärben, da man durch jene Probe einen prachtvollen reinen Indigoauszug aus ih erhält, wenn überhaupt Indican vorhanden war.

Eiweisshaltiger Urin muss vor jeder weiteren Untersuchung in d gewöhnlichen Weise vom Eiweiss befreit werden.

Als allgemeines Resultat dieser Untersuchungen hat sich ergebe dass eine abnorme Indican-Ausscheidung viel häufige bei chronischen als acuten Krankheiten auftritt un dass es vorzugsweise Consumptions- und Inanitions-Z stände sind, bei denen jene beobachtet wird. Kranke, die wenig od gar nichts geniessen können und das Genossene zum Theil noch erbrech oder schlecht verdauen, zeigen häufig enorme Indicanmengen im Har zumal im Vergleich mit gesunden, ebenso oder selbst besser sich nähre den Personen. Je stärker die Anämie dabei ist, um so grösser pfle sogar die Indican-Ausscheidung zu sein.

---

*) Centralblatt f. d. med. Wissenschaft 1877, Nr. 20—22. Vom Verfas eingeschickt.

**) Verf. hat übrigens einige Male bei verschiedenem Indican-Gehalt di Methode mit der von Jaffé angegebenen verglichen und sich von der Sich heit derselben zur Schätzung eines Mehr oder Weniger von Indican überzeu

Ueber die Bestimmung des Kupferoxyduls im Kupfer.

Von

W. Hampe.

Die «Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft» enthalten in Nr. 16 (ausgegeben am 12. November 1877), Seite 1780, eine kurze Abhandlung von Herrn Prof. Rammelsberg über obigen Gegenstand.

Nachdem die Wichtigkeit der Kupferoxydulbestimmung hervorgehoben ist, heisst es wörtlich:

«Schon vor langer Zeit hatte ich mich überzeugt, dass Karsten's Angabe ganz unrichtig sei, dass Kupferoxydul auf die Silberlösung kräftig einwirke, und ich hatte vorgeschlagen, den Gehalt an Kupferoxydul durch Glühen des Kupfers in Wasserstoffgas zu bestimmen.*)

Neuerlich hat Hampe in einer Abhandlung über die Analyse des Kupfers diese Reduction ebenfalls empfohlen. Da sie aber die gesammte Sauerstoffmenge angibt, von welcher ein Theil auf Rechnung anderer Oxyde (z. B. Nickeloxyd) kommen könne, so schreibt er vor, eine neue Probe mit Silberauflösung zu behandeln, um aus dem Kupfergehalt des reducirten Silbers das Oxydul zu berechnen.

Nun hat H. Rose vor zwanzig Jahren**) gefunden, dass bei der Einwirkung von salpetersaurem Silber auf Kupferoxydul sich neben Silber ein basisches Kupfernitrat fällt. Allein er hat weder die Zusammensetzung dieses Salzes noch das Verhältniss des in Form von normalem Nitrat aufgelösten Kupfers zu dem im Rückstand befindlichen festgestellt. Es ist klar, dass man ohne Kenntniss dieses Verhältnisses nichts über die Menge des Kupferoxyduls wissen kann. Deshalb habe ich diesen Punkt durch einige Versuche aufzuklären gesucht.»

Diese Darstellung kann nicht anders verstanden werden, als dass die Methode der Sauerstoffbestimmung im Gaarkupfer durch Glühen in

*) S. meinen Leitfaden f. d. quant. Analyse 2. Aufl. S. 233.

) Pogg. Ann. **101, 513.

Wasserstoffgas von Rammelsberg herrühre und die Ermittelung des Kupferoxyduls durch Behandeln mit Silbernitrat erst durch seine Untersuchung des dabei entstehenden basischen Kupfernitrats die nöthige Rechnungsgrundlage erhalten habe, während von mir das erste Verfahren einfach acceptirt und das zweite ohne jene nothwendige Kenntniss der Zusammensetzung des basischen Salzes angewandt sei. Beide Meinungen, zu denen die Rammelsberg'sche Abhandlung jeden mit der einschlagenden Literatur nicht speciell Vertrauten veranlassen muss, widersprechen durchaus den thatsächlichen Verhältnissen. Zum Beweise hierfür berufe ich mich auf meine Abhandlung: «Beiträge zur Metallurgie des Kupfers», welche im Originale in der «Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen im Preussischen Staate» **21**, 218 ff. (Jahrg. 1873), und **22**, 93 ff (Jahrg. 1874), sowie im Auszuge in dieser Zeitschrift **13**, 176 ff. und 352 ff. erschienen ist.

Beim Durchsehen derselben hätte sich Herr Rammelsberg zunächst überzeugen können, dass die Bestimmung des im Gaarkupfer enthaltenen Sauerstoffs durch Glühen in Wasserstoffgas nicht seine Erfindung sei, sondern bereits 7 Jahre vor dem Erscheinen der citirten zweiten Auflage seines Leitfadens von Dick*) benutzt war. Letzterer hatte als Resultat seiner Untersuchungen die Ansicht gewonnen, dass die Methode «keine hinlängliche Genauigkeit gewähre». In der That mussten erst zahlreiche und recht mühsame Untersuchungen ausgeführt werden, um den Nachweis der principiellen Richtigkeit der Methode erbringen, wie alle Fehlerquellen bei ihrer praktischen Ausführung aufdecken und Mittel zu deren Beseitigung angeben zu können. In ersterer Beziehung handelte es sich um den experimentellen Nachweis, dass Kupferfeilspäne auch im ungeschmolzenen Zustande bei Glühhitze durch Wasserstoff nicht bloss oberflächlich, sondern durch ihre ganze Masse reducirt werden; in zweiter Hinsicht wurde das Auskochen der Kupferfeile mit Kalilauge, das Erhitzen derselben im Kohlensäurestrome vor dem Abwägen, die Bestimmung des bei manchen Gaarkupfern aus absorbirter schwefliger Säure reducirten und als Schwefelwasserstoff entweichenden Schwefels u. s. w. als nothwendig erkannt. Endlich noch wurde die Leistungsfähigkeit des so vervollkommneten Verfahrens den sorgfältigsten Prüfungen durch Anwendung auf synthetisch dargestellte Kupferoxydul enthaltende Kupfer von bekanntem Sauerstoffgehalt unterworfen. Alle diese Untersuchungen, nebst

*) Berg- und Hüttenmännische Zeitung, Jahrg. 1856 S. 328 ff.

den analytischen Daten, finden sich ausführlich in meiner citirten Abhandlung, und kann mir somit die Ausbildung des Verfahrens zu praktischer Brauchbarkeit nicht wohl bestritten werden.

Aehnlich verhält es sich mit der Bestimmung des Kupferoxyduls nach dem Karsten'schen, auf unrichtiger Voraussetzung beruhenden Principe. Gerade die Ermittelung des Kupferoxyduls war für mich von grösster Wichtigkeit, weil sie allein es möglich machte, meinen Hauptzweck: Ermittelung der Constitution der Gaarkupfer, zu erreichen; denn bereits im Beginne meiner Untersuchungen hatte ich erkannt, dass der in den Werkkupfern enthaltene Sauerstoff oft grösstentheils auf Antimoniate, Arseniate, sowie einige Metalloxyde entfällt und nur kleinstentheils auf Kupferoxydul. Ich prüfte deshalb alle bekannten Kupferoxydulbestimmungsmethoden und scheute dabei keine Mühe, wie wohl am besten daraus hervorgehen dürfte, dass ich der Untersuchung des Aubel'schen Verfahrens erst eine Atomgewichtsbestimmung des Kupfers vorausschickte, weil die Abweichung zwischen dem Berzelius'schen und Marchand'schen Atomgewichte Rechnungsdifferenzen zur Folge hatte, die 3—4mal grösser waren, als die Werthe, um deren Bestimmung es sich handelte.

Als Resultat aller dieser Untersuchungen ergab sich, dass lediglich die Behandlung des Kupfers mit völlig neutralem Silbernitrat in kalter, hinreichend verdünnter*) (auf jedes Gramm Kupfer mindestens 100 cc Wasser) Lösung und Bestimmung des Kupfergehalts der entstehenden Fällung eine genaue Bestimmung des Kupferoxyduls möglich mache. Der chemische Vorgang, welcher beim Zusammentreffen desselben mit Silbernitrat stattfindet, wurde auf Grund der ermittelten Zusammensetzung des entstehenden basischen Salzes angegeben**) zu

$$3\,Cu_2O + 6\,AgNO_3 + x\,H_2O = 2\,Cu_2H_3NO_6 + 2\,CuN_2O_6 + 6\,Ag + (x-3)\,H_2O.$$

Auch die Art und Weise wie diese Ermittelung stattgefunden hatte, findet sich nebst den erforderlichen analytischen Daten in der citirten Abhandlung speciell beschrieben; ebenso sind die mancherlei Schwierigkeiten erwähnt, welche dabei überwunden werden mussten und die theils in der Darstellung eines reinen Kupferoxyduls, resp. in der Ermittelung des Gehaltes an reinem Kupferoxydul in dem Präparate lagen, theils dadurch herbeigeführt

*) Zeitschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen 21, 229; diese Zeitschr. 13, 197.

**) Zeitschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen 21, 240; diese Zeitschr. 13, 211.

wurden, dass letzteres, namentlich wenn es auf trockenem Wege erzeugt war, mit neutraler Silberlösung sich nicht durch die ganze Masse, sondern nur partiell zersetzt. Glücklicherweise fällt dieser Uebelstand bei Gaarkupfern weg, denn diese enthalten das Oxydul in der Metallmasse so fein zertheilt, dass bei der Lösung des Kupfers in dem Silbernitrat auch jedes Molecül Oxydul der Einwirkung des Silbersalzes blossgelegt wird.

Es konnte deshalb für die Berechnung der Gaarkupferanalysen einfach die aus obiger Umsetzungsgleichung abgeleitete Regel aufgestellt werden (S. 242 resp. 214): «Das aus dem Silberniederschlage abgeschiedene Kupfer ergibt: mit 1,5 multiplicirt, die Menge des als Kupferoxydul vorhanden gewesenen Kupfers; mit 1,6895 *) multiplicirt, die Menge des Kupferoxyduls; mit 0,1895 **) multiplicirt, die Menge des im Kupferoxydul enthaltenen Sauerstoffs».

Der Beweis für die Richtigkeit des ganzen Verfahrens in der angegebenen Ausführung ward schliesslich noch durch zahlreiche Analysen erbracht, speciell auch durch die Versuche, ***) bei denen synthetisch dargestellte Legirungen von chemisch reinem Kupfer und reinem Kupferoxydul dem Verfahren unterworfen und Resultate erzielt wurden, welche sowohl mit der aus der Synthese bekannten Zusammensetzung, wie mit den Ergebnissen des Glühens im Wasserstoffstrome übereinstimmten.

Es ist demnach höchst befremdlich, dass Herr Professor Rammelsberg alle diese Untersuchungen mit absolutem Schweigen übergeht und die Sache so darstellt, als habe er zuerst die Nothwendigkeit erkannt, die Zusammensetzung jenes basischen Salzes zu ermitteln und als sei dies vor ihm noch nicht geschehen.

Wenden wir uns nun zu den von ihm gewonnenen Resultaten selbst. Es heisst in der Abhandlung: «Eine gewogene Menge Kupferoxydul wurde mit einem Ueberschuss von salpetersaurer Silberlösung digerirt. In dem blauen Filtrat fanden sich nach Entfernung des Silbers 28,8 % des angewandten Kupfers. Von der Fällung wurde ein Theil geglüht; er hinterliess 36,5 %, bestehend aus Silber und Kupferoxyd. Der Silbergehalt fand sich = 52,13, mithin waren 27,44 Kupfer vorhanden, welche 6,92 Sauerstoff bedürfen.

Durch Behandeln einer anderen Portion mit Barytwasser liessen sich 14,22 % $N_2 \Theta_5$ nachweisen.

*) Genauer 1,68948.

**) Genauer 0,18948.

***) S. 242, resp. S. 214.

Mithin enthielt das Ganze:

Silber	52,13		Sauerstoff
Kupferoxyd	34,37	= 70,73	14,3
Salpetersäure-Anhydrid .	14,22	= 29,26	21,7
	100,72	100	

Das basische Kupfernitrat ist hiernach

$$Cu_{10}N_6O_{25},$$

welches = 71,0 Kupferoxyd sein muss.

Da sich nun die Kupfermengen im normalen und im basischen Kupfernitrat = 28,8 : 71,2 = 2 : 5 verhalten, so scheint die Reaction ganz einfach zwischen 1 Mol. Cu_2O und 2 Mol. $AgNO_3$ zu erfolgen:

$$7\,Cu_2O : 14\,AgNO_3 = 14\,Ag;\; 4\,CuN_2O_6;\; Cu_{10}N_6O_{25}.$$

Somit kommen für 5 Theil Kupfer in der Fällung 7 Theile Kupfer als Oxydul in Rechnung.

In jener sollten 5 Cu : 7 Ag enthalten sein. Die oben mitgetheilten Zahlen gaben weniger Silber; da 27,45 Cu : 52,13 Ag = 9 : 10 At. ist.

Wäre das basische Nitrat

$$Cu_3N_2O_8,$$

= 67,8 CuO, so würde die Reaction zwischen 2 Cu_2O und 4 $AgNO_3$ erfolgen und es wären dann für 3 Thl. Kupfer in der Fällung 4 Thl. als Oxydul zu berechnen».

Abgesehen von einem entstellenden Druckfehler (36,5 % Silber und Kupferoxyd statt 86,5 %) und mehreren das Verständniss erschwerenden unpräcisen Ausdrücken fehlt zunächst jede Angabe über die Art der Darstellung des Oxyduls, eventuell seine Prüfung auf Reinheit; weiter ist der Kupfergehalt des Niederschlags nicht direct ermittelt, sondern nur durch Differenzbestimmung erschlossen; endlich hat man es lediglich mit einem einzigen Versuche zu thun. Die aus ihm abgeleitete Umsetzungsgleichung verlangt für das in dem Niederschlage enthaltene Kupfer und Silber ein Verhältniss von 5 At. Cu : 7 At. Ag, also für die gefundene Kupfermenge von 27,44 % nach der Proportion

$$\frac{27,44}{x} = \frac{5 \,.\, 63,172}{7 \,.\, 107,66}$$

65,47 % Silber, während nur 52,13 % gefunden waren.

Man sollte meinen, eine so erhebliche Differenz hätte Herrn Rammelsberg überzeugen müssen, dass die Prämissen, welche eine so mangelhafte Uebereinstimmung im Gefolge hatten, fehlerhaft seien. Dies ist

aber keineswegs der Fall, sondern Herr Rammelsberg sagt nur: «Die oben mitgetheilten Zahlen gaben weniger Silber».

Im Folgenden werde ich jetzt jenen Fehler aufdecken und damit zeigen, dass Herr Rammelsberg seine eigene Analyse nicht einmal richtig zu interpretiren verstanden hat.

Rammelsberg gibt an, dass 28,8 % des als Kupferoxydul angewandten Kupfers bei der Behandlung mit Silbernitrat in Lösung gegangen seien, folglich musste der Niederschlag 100 — 28,8 = 71,2 % Kupfer aufgenommen haben. Da nun dieser Niederschlag nach Rammelsberg die procentische Zusammensetzung

$$\begin{aligned} Ag &= 52{,}13\ \% \\ CuO &= 34{,}37\ \text{«} = 27{,}44\ \%\ Cu\text{*)} \\ N_2O_5 &= 14{,}22\ \text{«} \\ \hline &\ \ 100{,}72\ \% \end{aligned}$$

hatte, so betrug die auf 71,2 % Kupfer gefällte Silbermenge 135,2644 %

denn $\frac{27{,}44}{71{,}2} = \frac{52{,}13}{x}$; $x = 135{,}2644$.

Weiter kann nicht wohl bestritten werden, dass das ausgefällte Silber einen Maassstab für das effectiv zersetzte Kupferoxydul abgibt, denn nur durch die Spaltung des letzteren in Kupfer und Oxyd und die Umsetzung des Kupfers mit Silbernitrat wird ja überhaupt Silber gefällt — $Cu_2O + 2\,AgNO_3 = 2\,Ag + CuO + CuN_2O_6$ — und für diesen Vorgang ist es ganz gleichgültig, ob und in welchem Verhältnisse sich das gebildete Kupfernitrat und Oxyd später zu einem basischen Salze vereinigen. Je 2 At. Silber erfordern immer 1 At. Kupfer zu ihrer Fällung. Hieraus ergibt sich mit Nothwendigkeit, dass bei der Rammelsberg'schen Analyse zu der Fällung von 135,2644 % Silber verbraucht wurden 39,684 % Kupfer; mithin repräsentirt der zweifache Betrag, 79,368 %, die dem effectiv zersetzten Kupferoxydul, und die Differenz gegen 100 %, also 20,632 %, die dem nicht zersetzten Kupferoxydul entsprechende Kupfermenge. Dieses Kupferoxydul hatte sich der Umsetzung entzogen in Folge der Umhüllung mit basischem Salz und Silber, ein Verhalten, auf das in meiner Abhandlung**) genügend aufmerksam gemacht ist.

*) Genauer 27,4378 %; die Rammelsberg'sche Zahl ist im Folgenden beibehalten, da die Differenz von keinem Belang ist.

) Zeitschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen **21, 239 f.; diese Zeitschr. **13**, 210.

Offenbar hätte also dieses Kupfer, welches dem bei der Reaction gar nicht betheiligten Kupferoxydul entspricht, von der neben dem Silber im Niederschlage gefundenen Kupfermenge abgezogen werden müssen, um als Differenz die dem basischen Nitrate entsprechende Kupfermenge zu ergeben. Diese betrug 71,2—20,632 = 50,568 %; mithin verhält sich das im basischen Nitrate enthaltene Kupfer zu dem in Lösung gegangenen nicht, wie Rammelsberg angibt, wie 71,2 : 28,8, sondern wie 50,568 : 28,8.

Es folgt daher aus Rammelsberg's eigener Analyse, dass seine auf ersteres Verhältniss basirte Umsetzungsgleichung:

$$7\,\text{Cu}_2\text{O} + 14\,\text{AgNO}_3 = 14\,\text{Ag} + 4\,\text{CuN}_2\text{O}_6 + \text{Cu}_{10}\text{N}_6\text{O}_{25}$$

falsch ist.

Das zweite Verhältniss entspricht der von mir aufgestellten Gleichung

$$3\,\text{Cu}_2\text{O} + 6\,\text{AgNO}_3 + x\,\text{H}_2\text{O} = 2\,\text{Cu}_2\text{H}_3\text{NO}_6 + 2\,\text{CuN}_2\text{O}_6 + 6\,\text{Ag} + (x-3)\,\text{H}_2\text{O},$$

nach welcher das gefällte Kupfer sich zu dem gelösten wie 2 : 1 verhalten muss, allerdings ebenfalls nicht völlig, sondern nur ungefähr; jedoch kann dies bei den sehr wenig exacten analytischen Daten, auf welche die Rechnung basirt ist, nicht befremden.

Was endlich die letzte Aeusserung Rammelsberg's: «Da es nicht unwahrscheinlich ist, dass je nach Umständen sich verschiedene basische Kupfernitrate bilden können, so wird diese Methode, den Gehalt an Oxydul im Kupfer zu bestimmen, keinenfalls genau sein» anbetrifft, so wird dieselbe durch die zahlreichen, oben angedeuteten und in meiner Abhandlung detaillirt beschriebenen Analysen, sowie durch alle seitdem gemachten Erfahrungen auf das Bestimmteste widerlegt. Die Methode gibt zuverlässige Resultate, nur müssen, wie dies ja bei allen analytischen Methoden zu geschehen hat, gewisse Cautelen, die speciell angegeben sind, beobachtet werden. Wegen des kleinen, ziemlich constanten Fehlers von 0,09 % Cu_2O oder 0,01 % O, um den der Gehalt zu hoch gefunden wird, weil auch sauerstofffreies Kupfer beim Behandeln mit Silbernitrat eine Spur Kupfer — für jedes Gramm angewandtes Kupfer 0,0007 g — in dem gefällten Silber hinterlässt, verweise ich auf meine Abhandlung.

Zum Schlusse sei noch des von Herrn Rammelsberg gemachten Vorschlags*) gedacht, das Kupferoxydul durch Behandeln des möglichst

*) Rammelsberg, Leitfaden für die quantitative chemische Analyse, 2. Aufl., 1863, S. 234.

fein zertheilten Gaarkupfers mit Salzsäure bei Luftabschluss aus dem ein tretenden Gewichtsverluste zu ermitteln. Es liegt auf der Hand, das Salzsäure nur von der Oberfläche der Kupferfeile Oxydul (nebenbei auc andere Sauerstoffverbindungen) weglösen, aber doch unmöglich in da Innere des Metalls eindringen kann, mithin das Verfahren völlig falsch Resultate geben muss. Wegen dieser von vornherein klar zu Tage tretende Unbrauchbarkeit, hatte ich in meiner Abhandlung dasselbe nur kurz al unausführbar*) bezeichnet, ohne den Namen des Autors zu nennen; letz teres lediglich aus Pietät. Nichtsdestoweniger hat Herr Professor Ram melsberg dasselbe Verfahren auch in der dritten Auflage (1874) seine Leitfadens S. 215, abermals in Vorschlag gebracht.

Clausthal, 1. December 1877.

Ueber eine neue Kreatinin-Reaction.

Von

O. Maschke.

Sättigt man eine verdünnte wässerige Kreatininlösung bei gewöhn licher Temperatur mit Soda, fügt dann etwas Fehling'sche Flüssigkei hinzu, oder noch besser nur Seignettesalz und soviel Kupfervitriol, das die Flüssigkeit nicht zu blau erscheint, so tritt, wenn das Ganze in einem bedeckten Gefässe bei Seite gestellt wird, in kürzerer oder längerer Zei eine weisse Trübung auf. Bei nicht zu kleinen Menge Kreatinin nimmt diese Trübung rasch zu, verwandel sich in Flocken, die in wenigen Stunden zu Boden sinken und dort einen weissen Absatz bilden. Ausserordentlic beschleunigt wird diese Reaction durch wenige Minute langes Erwärmen auf 50°—60° C.; dann zeigt sich die Trübun bei grösserem Kreatiningehalt schon während des Abkühlens, bei geringe rem nach dem vollständigen Erkalten, oder kurze Zeit darauf. Wird de Versuch in einem Reagensglase ausgeführt und benutzt man zur Abküh lung einen kalten Wasserstrahl, so kann die Zeit bis zum Auftreten de Niederschlages noch um Vieles abgekürzt werden.

---

*) Zeitschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen **21**, 238; diese Zeitschr **13**, 208.

Steigert man das Erhitzen der Flüssigkeit bis zum momentanen Aufkochen, so wird die Reaction nicht wesentlich beeinträchtigt; der in der Ruhe gebildete Absatz zeigt nur eine etwas bräunliche Färbung. Durch längeres Kochen dagegen treten stärkere Zersetzungen auf unter Entwickelung von Ammoniak oder Ammoniak ähnlichen Dämpfen und Bildung gelber oder orangefarbener bis bräunlichrother Abscheidungen.

Die Bildung des weissen Niederschlages ist mit einer dem Kreatiningehalt entsprechenden Entbläuung der Flüssigkeit verbunden; ist demnach wenig Kupferoxyd zugegen, so kann es kommen, dass die Flüssigkeit nach dem Absetzen des Niederschlages vollkommen farblos erscheint. Sehr gut wird dieses erreicht, wenn man den Zusatz von Seignettesalz unterlässt; Kreatinin allein schon genügt, geringe Mengen von Kupferoxyd in Lösung zu halten.

In Betreff der Empfindlichkeit der Kupferkreatininreaction führe ich an, dass eine Lösung, die nach dem Zusatz von Soda etc. auf 100 cc annähernd 0,01 g Kreatinin enthielt, kurze Zeit nach dem Erkalten noch eine deutliche, wenn auch schwache, weisse Trübung zeigte.

Im Gegensatz zu Kreatinin gibt Kreatin nach demselben Verfahren keine Spur eines Niederschlages; nur durch längeres Kochen tritt auch hier plötzliche Trübung und Abscheidung einer gelben Substanz auf.

Der weisse, aus Kreatininlösungen entstehende Niederschlag erscheint unter dem Mikroskop aus Gruppen von sehr kleinen, agglutinirenden Körnchen zusammengesetzt, die nicht doppelt brechend wirken. Er löst sich in Wasser, wie in Ammoniak sehr leicht; diese Lösungen färben sich an der Luft von oben herab allmählich blau. In kalt gesättigter Sodalösung ist er bei gewöhnlicher Temperatur, wie schon aus der Darstellungsweise folgt, schwer löslich; leicht dagegen beim Erwärmen. In verdünnter Salzsäure verschwindet der Niederschlag schnell; die Lösung erscheint aber durch Kupferchlorür weisslich getrübt. Leitet man durch die salzsaure Lösung Schwefelwasserstoff, filtrirt das gefällte Schwefelkupfer ab, verdampft das Chlornatrium enthaltende Filtrat zur Trockne, befeuchtet den Rückstand mit Chlorzinklösung, übergiesst mit Alkohol und verdunstet die klar abgegossene alkoholische Lösung, so gibt der in etwas Wasser gelöste Rest auf Zusatz einer sehr geringen Menge Aetzammoniak einen Niederschlag von Kreatininchlorzink. Statt des Aetzammoniaks wird in der Regel essigsaures Natron angewendet; ich ziehe das Erstere vor. Vermittelst eines Glasstabes lässt sich leicht die nöthige Menge Ammoniakflüssigkeit hinzufügen und diese Menge wird dadurch

erkannt, dass die zuerst entstehende Abscheidung sich nach starkem Umrühren fast gänzlich löst. Schon während des Rührens tritt, wenn die Kreatininmenge nicht gar zu gering war, die feinkrystallinische Abscheidung des Kreatininchlorzinks ein, dessen Krystallform unter dem Mikroskop leicht zu erkennen ist. Hat man zuviel Ammoniak zugesetzt, so dass eine grössere, das Kreatininchlorzink verdeckende Menge Zinkoxyd ausgefällt worden, so kann man den Fehler durch Zusatz von ein wenig Salzsäure corrigiren, wenn man nicht vorzieht, den ganzen Niederschlag in der möglichst geringsten Menge Salzsäure aufzulösen und das Ammoniak nun behutsamer hinzuzufügen.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich also, dass der in Kreatinin enthaltender Sodalösung durch Kupferoxyd entstehende weisse Niederschlag als Kreatininkupferoxydul anzusehen ist. Das Kupferoxydul kann sich hierbei natürlich nur auf Kosten einer gewissen Menge Kreatinins gebildet haben. Setzt man aber zur Lösung noch einen Körper, der reducirender wirkt, als Kreatinin, so kann bei richtigen Mischungsverhältnissen die ganze Menge des Letzteren mit Kupferoxydul in Verbindung treten. Ein solcher Körper ist — bei erhöhter Temperatur wenigstens — Traubenzucker und es ist ganz auffallend, um wieviel bedeutender der weisse Niederschlag durch die Mitwirkung desselben ausfällt. Ist mehr Traubenzucker und Kupferoxyd vorhanden, als zur Bildung von Kreatininkupferoxydul erfordert wird, so scheidet sich alles überschüssige Kupferoxydul schon während des Erhitzens mit gelber oder orangerother Farbe ab.

Ob sich Kreatininkupferoxydul durch Substitution, oder durch blosse Addition bildet, lässt sich vor der Hand nicht ermitteln. Etwas anderes ist es mit der Frage, in welchem einfachsten Verhältniss die beiden Componenten in Verbindung treten. Ich selbst bin dieser Frage durch eine directe quantitative Bestimmung noch nicht näher getreten. Es existirt jedoch eine interessante Arbeit von Maly*) «über die Trommer'sche Zuckerreaction im Harn», die offenbar schon eine indirecte Lösung jener Frage enthält. Maly untersuchte quantitativ den schon von Winogradoff beobachteten hindernden Einfluss des Kreatinins auf die Abscheidung von Kupferoxydul, indem er feststellte:

1) Wieviel Kubikcentimeter 1procentiger Kreatininlösung zu 1 cc einer 1procentigen Traubenzuckerlösung hinzugefügt werden müssen, um bei Ausführung der Trommer'schen Probe eine klare Flüssigkeit zu erhalten.

*) Diese Zeitschr. 10, 382.

2) Wieviel Kubikcentimeter Kupferlösung von bekanntem Gehalt nöthig waren, um in einer mit Alkali und überschüssigem Traubenzucker versetzten und erhitzten Lösung einer gewogenen Quantität salzsauren Kreatinins die ersten Spuren einer Kupferoxydulabscheidung hervorzurufen.

3) Wieviel Kupfer gelöst bleibt, wenn in einer Flüssigkeit, wie bei Nr. 2, sich Kupferoxydul auszuscheiden anfängt. Das gefällte Kupferoxydul wurde nämlich durch Filtration beseitigt und in der alkalischen Lösung das Kupfer gewichtsanalytisch bestimmt.

Die aus diesen verschiedenen Versuchen resultirenden Zahlen zeigten allerdings nur mässige Uebereinstimmung, doch weisen sie mit grosser Wahrscheinlichkeit darauf hin, dass 1 Molecül Kupferoxydul durch 2 Molcetüle Kreatinin in Lösung erhalten wird. Maly schloss aus diesem einfachen Verhältnisse auf eine wirkliche Verbindung und, wie man sieht, mit Recht, denn jener, von mir aufgefundene, weisse Niederschlag kann eben nichts anderes sein, als der von Maly hypothetisch angenommene Körper.

Das Kreatinin zeigt also in dem Verhalten gegen alkalische Kupferoxydlösung eine gewisse Analogie mit Harnsäure. Wie diese reducirt es das Kupferoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenngleich etwas schwerer. Während aber harnsaures Kupferoxydul in Wasser schwer löslich ist, ist Kreatininkupferoxydul darin leicht löslich. Schwer löslich ist letzteres in kalten, gesättigten Salzlösungen, mindestens in Soda- und, wie ein besonderer Versuch constatirte, auch in Glaubersalzlösung.

Im Anschluss an das Vorstehende theile ich noch eine Reaction mit, die ich früher benutzte, um selbst kleinere Mengen Zucker im Harn nachzuweisen.

Fällt man nämlich aus dem Harn die Harnsäure durch Zusatz von etwas alkalischer Kupferlösung (in der Regel versetzte ich 20 cc Harn mit 5 cc Sodalösung,*) fügte etwas Seignettesalz und 5 Tropfen Kupfervitriollösung hinzu, rührte gut um und filtrirte erst nach einigen Minuten) und schichtet dann in einem Reagensglase recht vorsichtig 5 cc des klaren Filtrats vermittelst einer schief angelegten Pipette über etwa 15 cc kochendheisser Sodalösung, so bildet sich entweder sofort, oder erst nach längerer

*) Hier, wie später ist stets eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung gemeint. Ein Gleiches gilt von der angewandten Kupfervitriollösung.

Zeit an der Schichtungsstelle und zwar unterhalb der grünen, zucker haltigen Harnflüssigkeit eine **klare, gelblichbraune**, sich bald trü bende Zone.

Woher nun diese klare, gelblichbraune Zone?

Wiederholt man den Versuch in gleicher Weise mit reiner Kreatinin lösung, so bildet sich — wie aus dem früher Mitgetheilten ersichtlic wird — eine trübe, weissliche Zone; ist nebenbei überschüssiger Zucke vorhanden, so entsteht eine trübe, gelbliche oder braune Schicht, übe der sich beim Erkalten noch ein weisser Niederschlag einfindet. Schichte man Harn ohne weiteren Zusatz über kochendheisser Sodalösung, so ent steht gar keine Farbenveränderung.

Auf die richtige Spur kam ich erst durch die Beobachtung, das Harn, der mit Bleizucker ausgefällt und durch Soda von dem überschüssi zugesetzten Blei befreit ist, nicht mehr jene Reaction zu liefern im Stand ist. Es stellte sich nun allmählich heraus, dass zur Erzeugung der klare Farbenzone mindestens drei verschiedene Harnbestandtheile gleichzeiti vorhanden sein müssen: Kreatinin, Zucker und Urochrom. Bei der letzten Bestandtheil füge ich vorläufig noch ein Fragezeichen hinzu. E wurde nämlich nach der in **Neubauer** (5. Aufl. p. 37) angegebene Methode von **Thudichum** eine Urochromlösung dargestellt. Trot zweimaliger Fällung sah jedoch der Niederschlag von Urochromqueck silber nicht gelb, sondern gelblichbräunlich aus. Nach dem Behandel mit Schwefelwasserstoff und Absonderung des Schwefelquecksilbers resul tirte eine Flüssigkeit von lichter Urinfarbe. Mit dieser Flüssigkeit nun die also nach **Thudichum** noch nicht vollständig reines Urochrom ent hielt (und dieses ist eben der Grund meines Fragezeichens) wurden folgend Versuche angestellt:

1) Zu einigen Kubikcentimetern Urochromlösung wurde etwas Soda lösung gesetzt. Von dieser Mischung wurden 5 cc über 15 c kochendheisser Sodalösung geschichtet.

   An der Schichtungsstelle konnte eine Färbung mit Sicherhei nicht erkannt werden.

2) 20 cc Urochromlösung mit 5 cc Sodalösung, etwas Seignettesalz un 5 Tropfen Kupfervitriollösung versetzt. 5 cc dieses Gemisches übe 15 cc kochendheisser Sodalösung geschichtet, riefen ebenfalls kein Farbenzone hervor.

3) Gemisch wie bei Versuch 2 mit einem Zusatz von 0,5 Proc. Trauben zucker. 5 cc dieser Flüssigkeit zur Schichtung, wie in Nr. 2, verwendet

Sehr schnell trat an der Schichtungsstelle ein Niederschlag von Kupferoxydul auf, der sich rasch vermehrte.

4) In 20 cc Urochromlösung löste ich 0,2 g Kreatinin mittelst 2—3 Tropfen Salzsäure. Zu dieser Lösung wurden gesetzt 6 cc Sodalösung, etwas Seignettesalz und 5 Tropfen Kupfervitriollösung. 5 cc dieser Flüssigkeit über kochendheisser Sodalösung geschichtet gaben an der Trennungsstelle beider Flüssigkeiten nach einiger Zeit nur einen weissen Niederschlag.

5) In dem Rest des Gemisches von Versuch Nr. 4 wurde 0,5 g Traubenzucker gelöst. Zur Schichtung über kochendheisser Sodalösung wurden wiederum 5 cc der Lösung verwendet.

Nach kurzer Zeit erschien an der Schichtungsstelle, unterhalb der grünen Flüssigkeitssäule, eine klare, gelbbraune Farbenzone, die an Intensität zunahm und sich schliesslich trübte.

6) In 20 cc destillirten Wassers wurden 0,2 g Kreatinin mit einigen Tropfen Salzsäure gelöst, dann 0,1 g Traubenzucker, etwas Seignettesalz, 6 cc Sodalösung und 5 Tropfen Kupfervitriollösung hinzugefügt. Bei der, wie früher, mit 5 cc Flüssigkeit unternommenen Schichtung entstand nach einiger Zeit nur ein weisser Niederschlag.

Wurde aber zu der vorstehenden Mischung noch ein gleiches Volum Urochromlösung gesetzt, so zeigte sich bei der Schichtung über Soda in wenigen Minuten die klare, gelbbraune, sich später trübende Zone.

Es hat etwas Verlockendes, die Entstehung der Farbenzone auf Grund dieser Versuchsreihe in der Weise anzunehmen, dass sich an der heissen Schichtungsstelle durch die Gegenwart des Traubenzuckers ein Ueberschuss von Kupferoxydul, oder mindestens soviel abscheide, dass sowohl Kreatinin, als Urochrom sich damit vereinigen und eine Doppelverbindung von Kreatininkupferoxydul + Urochromkupferoxydul bilden könne. Bei näherer Erwägung erkennt man jedoch bald, dass diese Erklärung den thatsächlichen Verhältnissen keineswegs entspricht. Richtig scheint mir dagegen folgende Auffassungsweise zu sein:

Kreatininkupferoxydul bildet sich, wie schon bei Besprechung desselben hervorgehoben wurde, nur unter Oxydation einer anderen Kreatininmenge — wenn nicht etwa gleichzeitig Traubenzucker zugegen ist. Als Oxydationsproducte müssen, ähnlich wie bei der Einwirkung von Quecksilberoxyd, Bleisuperoxyd etc. Methyluramin und Oxalsäure auftreten. Die Oxalsäure kann, da sie von dem Alkali sofort gebunden wird, nicht weiter

in Betracht kommen; Methyluramin dagegen wird von Bedeutung, soba in der Flüssigkeit neben Kreatininkupferoxydul auch Urochrom vorhand ist, insofern die Vereinigung dieser Letzteren durch das Methyluram in irgend einer Weise gehindert wird. Nimmt man nun aber Kreatini kupferoxydul + Urochrom als diejenige Substanz an, welche in heiss Sodalösung sich klar mit gelbbrauner Farbe löst, so wird ersichtlic dass bei den Schichtungsversuchen nur dann die Farbenzone eintret kann, wenn die Bildung des Methyluramins unterbleibt oder nur in b schränktem Maasse stattfindet d. h. — wenn neben Kreatinin und Ur chrom auch noch Traubenzucker vorhanden ist.

Es wurde schon früher erwähnt, dass bei dem mit Bleizucker at gefällten Harn die soeben besprochene Farbenreaction stets ausbleib durch dieses Verhalten allein schon ist man sicher, dass Indican kei Bedingung jener Reaction bildet. Nichtsdestoweniger hielt ich es f nicht überflüssig, einige hierauf bezügliche Versuche anzustellen.

Es wurde demnach Pferdeharn mit Bleiessig vollständig ausgefä und die schwachgelbliche Flüssigkeit abfiltrirt.

Aus einem kleinen Theil dieses Filtrates wurde das überschüssi Blei durch kohlensaures Natron entfernt. 40 cc dieser alkalischen Flü sigkeit, deren Indicangehalt zuvörderst durch Salzsäure und durch Schic tung über Salpetersäure constatirt worden, versetzte ich mit etwas Sei nettesalz, 10 cc Sodalösung und 10 Tropfen Kupfervitriollösung.

Hiermit wurden folgende drei Versuche ausgeführt:

1) 5 cc der Flüssigkeit schichtete ich über etwa 15 cc kochendheiss Sodalösung.
2) In 20 cc der Flüssigkeit wurden 0,02 g Traubenzucker gelöst u mit 5 cc von dieser Lösung wie in Nr. 1 verfahren.
3) 15 cc der Traubenzucker haltigen Flüssigkeit von Nr. 2 wurd mit einer 1procentigen Kreatininlösung versetzt und von diese Gemisch 5 cc zur Schichtung über kochendheisser Sodalösung ve wendet.

Bei allen drei Versuchen trat keine Farbenzone und bei vollstä digem Erkalten nicht einmal ein deutlicher Niederschlag auf.

Der grössere Theil des mit Bleiessig gefällten und filtrirten Pferd harns wurde nun mit überschüssigem Ammoniak versetzt und der resu tirende, mit reichlichen Mengen Wassers ausgesüsste Niederschlag n

Sodalösung behandelt. Das indicanhaltige alkalische Filtrat besass eine hellbräunliche Farbe und verhielt sich, wie folgt:

1) 20 cc Filtrat gemischt mit 6 cc Sodalösung, etwas Seignettesalz und 5 Tropfen Kupfervitriollösung.

   5 cc dieser Flüssigkeit über kochendheisser Sodalösung geschichtet.

   Es trat kein Niederschlag, auch keine Farbenzone auf.

2) 20 cc Filtrat, 6 cc Sodalösung, etwas Seignettesalz, 5 Tropfen Kupfervitriollösung, 0,02 g Traubenzucker.

   5 cc wie vorhin geschichtet.

   Es entsteht nach kurzer Zeit ein geringer, gelblicher Niederschlag an der Schichtungsstelle. Die darüber befindliche Flüssigkeit erscheint etwas entfärbt, bleibt aber nach längerer Zeit und vollständigem Erkalten vollkommen klar.

3) 21 cc der Lösung von Nr. 2 wurden mit einer Lösung von 0,05 g Kreatinin in 4 cc Wasser und 2 Tropfen Salzsäure versetzt.

   5 cc dieser Mischung über kochendheisser Sodalösung geschichtet.

   Es entsteht selbst nach längerer Zeit und vollständigem Erkalten weder eine Farbenzone, noch ein Niederschlag.

4) Zur Controle des Versuches Nr. 2 wurden 20 cc einer sehr verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron versetzt mit 6 cc Sodalösung, etwas Seignettesalz, 5 Tropfen Kupfervitriollösung und 0,05 g Traubenzucker.

   Hiervon 5 cc über kochendheisser Sodalösung geschichtet.

   Es entsteht an der Schichtungsstelle sofort ein gelblicher Niederschlag, der bräunlich wird und allmählich mit rothbrauner Farbe in die darunter befindliche Sodalösung fällt. Sehr bald wird auch die ganze über der Schichtungsstelle befindliche Kupferlösung durch einen gelblichen Niederschlag stark getrübt.

Als Resultat dieser Versuchsreihe ergibt sich also, dass Indican mit Kreatininkupferoxydul in der That keine gelbbraune Farbenzone entwickelt und ferner, dass es die Fällung von Kupferoxydul und ebenso die des Kreatininkupferoxyduls bedeutend zu verhindern scheint.

Breslau, December 1877.

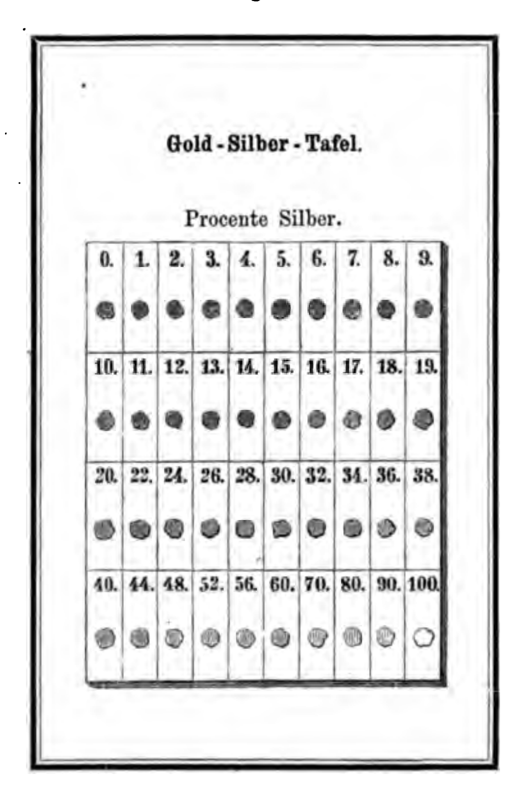
Goldprobe durch Farbvergleichung.

Von

V. Goldschmidt,
Assistent an der Königl. Bergakademie zu Freiberg.

In Körnern, die aus einer Legirung von Gold und Silber und die bei Muffel- und Löthrohrproben entstehen, erfährt Goldgehalt durch Quartscheidung. Unter Umständen, z. B. als wäre aber eine Erkennung des Goldgehaltes nach der Farbe der wünschenswerth. Die seit Alters geübte Unterscheidung auf den stein ist jedoch hier nicht verwendbar, denn es tritt Metallve Kornes durch das Abstreichen ein und macht, wenn man dasse nachher noch zur Scheidung verwenden wollte, das Resultat

Fig. 8.



Gar zu gering darf man nicht Stein streichen, die Beobachtung wird. Ausserdem diese Probe gros und gutes Auffas mögen für Far schiede der Met Daher kommt der Probirstein i hause gar nicht Anwendung ist.

Zur Erreichu Zweckes kann mit genauen L von folgender Ei dienen: (s. Fig.

Die Legirui der Tafel wurde gende Weise h Es wurden 1; 2; 3 aus Ag Cl redu bers mit 99; 98; 9 durch Quartsche

reinigten Feingoldes vor dem Löthrohr zusammengeschmolzen, wobei sie sich schnell und gleichmässig legiren. Darauf wurde das Gewicht durch Wägung controlirt. Jedes Korn sollte 100 mg wiegen. Die um mehr als 0,3 mg differirenden wurden weggethan und neu dargestellt. Die durchstrichenen Zahlen geben ihr erstes, die danebenstehenden ihr neues Gewicht:

% Ag	mg	% Ag	mg	% Ag	mg	% Ag	mg
0	100,0	10	99,9	20	99,9	40	100,0
1	100,0	11	100,0	22	99,9	44	100,0
2	99,8	12	100,1	24	~~99,4~~ 99,9	48	99,7
3	100,0	13	100,1	26	99,9	52	99,8
4	100,1	14	100,0	28	~~99,5~~ 100,0	56	100,2
5	100,1	15	100,1	30	99,9	60	100,0
6	99,8	16	100,0	32	100,0	70	100,2
7	~~99,2~~ 100,1	17	~~99,5~~ 100,1	34	~~98,9~~ 99,7	80	100,0
8	99,7	18	100,0	36	99,7	90	100,0
9	99,9	19	100,0	38	99,9	100	100,0

Aus diesen Zahlen ergibt sich, dass man die Legirungen ohne wesentlichen Verlust an Silber auf diese Weise darstellen kann (die kleinen Differenzen schiebe ich auf Wage und Gewichte) doch gut thut, durch Gesammtwägung nach dem Legiren zu controliren, denn auch grobe Versehen, wie bei 34 können sonst selbst bei vorsichtiger Arbeit sich einschleichen.

Die Körner wurden ausgeplattet und dabei stellte sich heraus, dass 2 ungleichmässig in Farbe (schlecht legirt) waren. Diese wurden nochmals umgeschmolzen und waren nun gut. Die Plättchen wurden in 10 Theile zerschnitten, diese vor dem Löthrohr zusammengeschmolzen, zwischen Papier ausgeplattet und auf die betreffenden Stellen der Porzellantafel mit starkem Gummi arabicum geklebt. Sie gaben das Material für 10 Tafeln.*)

Als Unterlage kann man statt des Porzellans sich auch des Papiers bedienen, doch ist dies nicht dauerhaft und auch zum Vergleichen keine so angenehme Unterlage, da sich die Metallfarben auf glasirtem Porzellan am besten unterscheiden lassen.

*) Der Herr Verfasser hatte die Güte seinem Manuscript eine solche Tafel beizulegen. Dieselbe zeichnet sich durch feine und elegante Ausführung aus. Ich sage ihm dafür besten Dank. R. F.

Die Zahl der Vergleichskörner könnte man vielleicht etwas reduciren und statt der obigen 40 folgendes System von 25 anwenden:

0.	2.	4.	6.	8.
10.	12.	14.	16.	18.
20.	22.	24.	26.	28.
30.	32.	34.	36.	38.
40.	44.	48.	52.	56.

Ueber 56 % Silber hinaus lässt sich ein Goldgehalt nicht mehr wahrnehmen.

Das Täfelchen bewahrt man am besten in einem gut schliessenden Kästchen mit gepolstertem Deckel auf, an einem Ort, der vor Schwefelwasserstoff und Säuredämpfen geschützt ist. Durch diese laufen die Metalle an und erhalten eine andere Farbe, wodurch der Vergleich mit frischen Plättchen zu ungenauen Resultaten führt. Sind die Plättchen angelaufen, so muss man sie herunternehmen, was durch Abheben mit dem Fingernagel gelingt (weshalb auch Gummi arabicum als Befestigungsmittel empfehlenswerth erscheint), abwaschen, vorsichtig zur Kugel schmelzen, wieder zwischen Papier ausplatten und aufkleben.

Der Silberverlust bei vorsichtigem Umschmelzen ist so unbedeutend, dass er keine wesentliche Veränderung in der Zusammensetzung der Körnchen hervorbringt. Er ergibt sich aus folgenden Versuchen:

Sibergehalt	Gewicht	Nach 25mal. Umschmelzen		Verlust pro Umschmelzung	
Proc.	mg	Gewicht	Verlust	mg	Proc.
0	11,0	11,0	—	—	—
2	10,5	10,5	—	—	—
4	10,7	10,7	—	—	—
6	9,95	9,9	0,05	0,002	0,02
8	10,85	10,85	—	—	—
10	9,5	9,45	0,05	0,002	0,02
15	10,4	10,3	0,1	0,004	0,04
20	9,8	9,75	0,05	0,002	0,02
24	11,05	10,9	0,15	0,006	0,05
30	10,05	10,0	0,05	0,002	0,02
34	10,3	10,2	0,1	0,004	0,04
44	9,6	9,4	0,2	0,008	0,08
52	9,9	9,7	0,2	0,008	0,08
60	11,1	10,85	0,25	0,010	0,09
70	10,9	10,55	0,35	0,014	0,13
80	11,15	10,8	0,35	0,014	0,13
90	10,5	10,0	0,5	0,020	0,19
100	10,35	9,9	0,45	0,018	0,17

Es fängt dieser Verlust, der pro Umschmelzung durchgängig annähernd 0,2 % des in den Plättchen enthaltenen Silbers beträgt, erst an

empfindlich zu werden bei einem Silbergehalt über 60 %; also da wo die Tafel an sich keine Resultate mehr gibt. Er ist somit unschädlich.

Ein Ueberziehen, etwa mit Wasserglas oder Lack, um vor dem Anlaufen zu schützen, ist nicht geeignet, da durch diesen Ueberzug die Metalle eine andere Färbung annehmen und bei der Vergleichung falsche Resultate geben.

Das Ausplatten zwischen Papier geschieht einestheils deshalb, um von Verunreinigungen durch Hammer und Ambos befreit zu sein, anderentheils, um den Plättchen eine etwas narbige Oberfläche zu geben. Ganz glatte Plättchen erschweren durch zu starke Spiegelung die Vergleichung, ein Nachtheil, den sie mit den Strichen auf dem Probirstein gemein haben; auch zu tief genarbte Plättchen sind ungünstig.

Man verfährt beim Vergleichen so, dass man das zu vergleichende ebenfalls durch Ausplatten eines Körnchens zwischen Papier erhaltene Plättchen vom Silberende bis dahin trägt, wo es hinzupassen scheint und die genauere Beobachtung mit Hülfe der Loupe macht.

Um über die dadurch zu erzielende Genauigkeit einen Anhaltspunkt zu bekommen, bat ich Herrn Factor Wappler einige Bestimmungen mit mir zu machen und es ergaben sich folgende Resultate:

Wappler		Gdt.	
enth.	beob.	enth.	beob.
15	15	30	28
26	30	13	13
3	4	24	26
44	44	48	48
7	8		

Der Fehler betrug im Allgemeinen nicht über 2 %, nur bei einer Beobachtung stieg er bis 4 %. Die Vergleichung mit stark angelaufenen Körnern jedoch gibt etwas ungünstigere Resultate.

Um zu erkennen, ob ein schwaches Anlaufen viel schade und gleichzeitig zu erfahren, ob es auch für den nicht Geübten möglich sei, brauchbare Resultate zu erhalten, bat ich einige Herren Studirende der kgl. Bergakademie, einige, gerade beim Probiren gefallene Goldsilberkörner auf einer Tafel zu bestimmen, die schon 3 Monate in Gebrauch und etwas angelaufen war. Es beobachtete jeder unabhängig von den andern.

Folgendes waren die Resultate, die wohl befriedigend genannt werden können.

Beobachtet Procente	Gefunden durch Scheidung Procente
14—13—14—14	14,7
40—36—38—40	40,0
10,5—11—10—12—14	15,5
38—40—40—38	38,4
16—15—16—15—15—13	15,6
48—50	53
56	57

Die Tafel lässt sich verwenden zur Bestimmung des Goldgehaltes in Körnern der Goldsilberprobe in der Muffel wie vor dem Löthrohr besonders bei kleinen Körnern und sie gibt dabei einen hohen Grad von Genauigkeit.

In Verbindung mit der Wage.

Hat man z. B. auf der Tafel einen Fehler von 2 Proc. gemacht, bei einem Korn von 2 mg Gewicht (bei Muffelproben 0,053 Proc., bei Löthrohrproben 2 Proc.), so gibt das einen Fehler von 0,04 mg., also einer unwägbaren Grösse.

In Verbindung mit dem Mikroskop.*)

Man verfährt dann so: Das zur Kugel geschmolzene Korn misst man und erhält den Durchmesser (n) in Theilungen und bestimmt den Silbergehalt in Procenten (p). Für p findet man in Tab. II.*) einen Werth $\frac{D^3}{\mathfrak{G}}$, für n in Tab. I.*) einen Werth D^3

$$\mathfrak{G} = \frac{D^3}{\frac{D^3}{\mathfrak{G}}} = \text{Gesammtgewicht der Legirung}$$

$$\frac{\mathfrak{G}\,p}{100} = \text{Gewicht des Silbers darin.}$$

z. B. $n = 4{,}8$; $D^3 = 0{,}210852$ (Tab. I.)
$p = 33$; $\frac{D^3}{\mathfrak{G}} = 0{,}127$ (Tab. II.) $\Big\}$ $\mathfrak{G} = \frac{0{,}210852}{0{,}127} = 1{,}65$mg

$$Ag = 1{,}65 \cdot 0{,}33 = 0{,}54 \text{ mg}$$
$$Au = 1{,}65 - 0{,}54 = 1{,}11 \text{ «}$$

Man kann also hier Wage und Säuren entbehren.

Hat die Legirung unter 50 Proc. Gold, so wird das Verfahren etwas ungenauer, es lässt sich aber auf folgende Weise ausführen:

*) Vergl. diese Zeitschr. 16, 434 ff., sowie 449 ff.

Man misst das Korn (n_1), dazu ein Körnchen Gold von nahezu gleicher Grösse (n_2), schmilzt zusammen und bestimmt den Silbergehalt in Procenten (p), sucht n_1 entsprechend D_1^3, n_2 entsprechend D_2^3, p entsprechend $\frac{D^3}{\mathfrak{G}}$

$$D_3 = D_1^3 + D_2^3$$

$$\mathfrak{G} = \frac{D_1^3 + D_2^3}{\frac{D^3}{\mathfrak{G}}} = \text{Gesammtgewicht der Legirung}$$

$$\frac{\mathfrak{G}\,p}{100} = \text{Gewicht des Silbers darin.}$$

Ein Bild von der Genauigkeit des Verfahrens geben folgende Versuche:

Nr.	Beobachtet		Daraus berechnet			Durch Scheidung und Messung
	n	p Ag Proc.	Gew. der Legirung mg	Au mg	Ag mg	Au mg
1	4,8	33	1,65	1,11	0,54	1,08
2	4,75	33	1,61	1,08	0,53	1,03
3	4,9	34	1,75	1,16	0,59	1,1
4	4,85	34	1,7	1,12	0,58	1,14
5	4,875	34	1,72	1,14	0,58	1,09
6	4,95	32	1,84	1,25	0,59	1,14
7	5,0	32	1,89	1,29	0,60	1,23
8	4,85	34	1,70	1,12	0,58	1,14
9	4,85	31	1,73	1,20	0,53	1,14

Die Differenz zwischen dem durch Scheiden und Messen des zusammengeschmolzenen Scheidegoldes und dem durch Messung und Farbvergleichung gefundenen Gewicht liegt ausser bei Nr. 6 in den hundertstel Milligrammen. Mit der Kleinheit der Körner wächst die absolute Genauigkeit.

Das Zusammenschmelzen des durch Scheidung erhaltenen Goldes behufs Messung gelingt am besten auf folgende Weise:

Das fein zertheilte, getrocknete Gold (resp. das Röllchen) bringt man in ein Löthrohrtiegelchen, rüttelt es in die Spitze desselben zusammen, fasst mit der Pincette das Tiegelchen und bläst auf seine Spitze eine starke Flamme. Das Gold vereinigt sich zu einer zusammenhängenden Masse ohne an dem Tiegel zu haften und kann ohne Verlust auf eine Holzkohle geschüttet und zur Kugel geschmolzen werden. Bringt man das von der Scheidung erhaltene Gold direct nach dem Trocknen auf die Kohle, so entsteht beim Zusammenschmelzen leicht Unrichtigkeit dadurch, dass sich kleine Theile verlieren.

Es mag an sich schon von Interesse sein, ohne Wage und ohne Säuren das Gewicht und die Zusammensetzung kleiner Goldsilberkörnchen bestimmen zu können. Vorwiegend praktisch wird die Sache, wenn es z. B. auf Reisen oder in entlegenen Gegenden, wo ja die quantitativen Löthrohrproben ihre Hauptanwendung finden, an einer sehr feinen Wage sowie an reinen Säuren fehlt. Zu quantitativen Proben braucht man dann nur eine Wage, die die nöthige Genauigkeit zum Einwiegen des Erzes besitzt. Das Mikroskop aber wird bald auf naturwissenschaftlichen Reisen, wie in jedem naturwissenschaftlichen Arbeitszimmer sich unentbehrlich gemacht haben.

Hat man reine Salpetersäure, so ist es allerdings vorzuziehen, zu quartiren, zu scheiden und das erhaltene Gold zur Kugel geschmolzen zu messen bis zu der Grenze, wo das Gewicht des ausgebrachten Goldes mit der Wage genauer ermittelt werden kann, als mit dem Mikroskop.

In allen Fällen kann die Farbvergleichung als Vorprobe zum Quartiren dienen.*)

Ueber die Nachweisung des Berylliums.

Von

C. Rössler.

Versetzt man die Auflösung eines Berylliumsalzes mit einer Lösung von Ammoniumphosphat in beträchtlichem Ueberschusse, löst den entstandenen Niederschlag in Salzsäure, fügt Ammon zu bis zur neutralen Reaction — ein Ueberschuss davon ist zu vermeiden — und erhitzt einige Zeit zum Kochen, so wird der anfangs schleimige, voluminöse Niederschlag plötzlich krystallinisch und sinkt rasch zu Boden. Derselbe ist Ammoniumberylliumphosphat. Natriumphosphat kann hierbei das Ammoniumphosphat nicht ersetzen.

Hat man, wie angegeben, zu der sauren Lösung das Ammon mit einem Male zugefügt, so zeigt der durch das darauffolgende Kochen

---

*) Es haben die Herren Inhaber des bewährten mechanischen Institute von „August Liepke & Co.“, Freiberg in Sachsen, sich bereit erklärt die besprochenen Tafeln mit zuverlässiger Genauigkeit und in sorgfältiger Ausführung herzustellen und können dieselben incl. Kästchen zum Preis von 10 Mark daselbst bezogen werden.

krystallinisch gewordene Niederschlag Neigung, beim Filtriren und Auswaschen trübe durch's Filter zu gehen, indem er zugleich sein krystallinisches Ansehen verliert. Fügt man dagegen das Ammon nach und nach in kleinen Portionen zu, und zwar unter stetem Erwärmen, so zeigt der nun bei weitem dichter erscheinende Niederschlag diese Eigenschaft nicht. Die vollständige Abscheidung des Berylliums ist hierbei schon erfolgt, wenn die Flüssigkeit noch stark sauer reagirt.

Getrocknet bildet der Niederschlag ein leichtes, lockeres Pulver, welches beim Glühen unter Austritt von Ammoniak und Wasser Berylliumpyrophosphat hinterlässt. In kaltem Wasser ist dasselbe nicht, in heissem nur wenig löslich.

Es war zu erwarten, dass die Zusammensetzung des Ammonium-Berylliumphosphates, analog der unter ähnlichen Umständen sich bildenden Magnesiumverbindung, der Formel: $\text{Be}, NH_4, PO_4 + H_2O$ entsprechen würde. Die Analyse bestätigte indess diese Voraussetzung nicht ganz. Die bei 100° getrocknete Verbindung hinterliess beim Glühen an $Be_2P_2O_7$: 76,10 %, während obige Formel 68,62 % verlangt. Der Gehalt an NH_4 betrug 11,42 %, während man hätte finden müssen: 12,83 %. Die Bestimmung des NH_4 geschah in der Form von Stickstoffgas vermittelst des Wagner-Knop'schen Apparates.

Obwohl die wiederholt dargestellte Verbindung bei der Analyse nahezu die nämlichen Zahlen ergab, so erschien die Aufstellung einer Formel ihrer Unwahrscheinlichkeit halber nicht statthaft. Dies dürfte sich vielleicht aus dem Umstande erklären lassen, dass die Ueberführung des Berylliumphosphates in die Ammoniumverbindung in allen Fällen keine vollständige gewesen war.

Die Entstehung des sehr charakteristischen Niederschlages bietet ein erwünschtes Mittel dar, die Beryllerde von der Thonerde zu unterscheiden. Der in der Lösung eines Thonerdesalzes unter den angeführten Umständen sich bildende Niederschlag ist niemals krystallinisch, sondern bleibt auch bei dem anhaltendsten Kochen stets voluminös. Gibt man zu der Auflösung eines Thonerdesalzes Citronensäure, so unterbleibt bekanntermaassen die Fällung durch Ammoniumphosphat; auch beim Erhitzen scheidet sich nichts aus. In der Lösung des Berylliumsalzes dagegen wird die erwähnte Reaction in keiner Weise hierdurch beeinträchtigt.

Enthält die Lösung des Berylliumsalzes eine nur geringe Menge Thonerde, so erhält man den krystallinischen Niederschlag auch bei Gegenwart von Citronensäure. Ist dagegen Thonerde in grösserer Menge

vorhanden, so unterbleibt auch zugleich die Fällung der Beryllerde. Um in diesem Falle die letztere mit Hülfe der erwähnten Reaction nachweisen zu können, bedarf es somit zunächst einer — wenn auch nur nahezu vollständigen — Abscheidung der Thonerde.

Ausser den bekannten hierzu tauglichen Methoden bediente ich mich einer bisher noch nicht angewandten, welche auf der Bildung eines unlöslichen basischen Kaliumaluminiumsulfates beruht. Dieselbe bewährte sich namentlich dann als zweckmässig, wenn die Menge der vorhandenen Beryllerde im Vergleich zu derjenigen der Thonerde eine höchst geringe war.

Al. Mitscherlich*) erhielt die erwähnte Verbindung, als er eine Lösung von Aluminiumsulfat mit Kaliumsulfat, bezw. eine Lösung von Kalialaun im geschlossenen Rohre bei einer Temperatur von 170—180° C. erhitzte. In der von dem Niederschlage abfiltrirten Lösung befand sich indessen noch eine nicht unbeträchtliche Menge Thonerde. Nach meinen Versuchen ist die Abscheidung der letzteren bei einem vermehrten Zusatze von Kaliumsulfat eine bei weitem vollständigere, so dass sich in den meisten Fällen das Filtrat frei davon zeigte. In gleicher Weise erfolgt dieselbe auch aus der Lösung des Aluminiumchlorides. Die Lösung eines Berylliumsalzes dagegen bleibt, auf die nämliche Art behandelt, vollkommen klar.

Um nun, dieses ungleiche Verhalten benutzend, in einem Thonerdeniederschlag einen Gehalt an Beryllerde nachzuweisen, verfährt man am zweckmässigsten auf die folgende Art. Man löst den Niederschlag in Salzsäure, verdampft die Lösung zur Trockne, nimmt den Rückstand — wenn nöthig unter Zuhülfenahme einer möglichst geringen Menge Salzsäure — mit wenig Wasser auf und spült die Lösung in eine am unteren Ende zugeschmolzene Röhre von böhmischem Glase. Alsdann gibt man in dieselbe soviel Kaliumsulfat, dass seine Menge etwa das zwölffache der vorhandenen Thonerde beträgt, ferner die nöthige Menge Wasser, damit bei der Siedehitze eine vollständige Lösung erfolgen kann und schmilzt das Rohr vor der Lampe zu. Man erwärmt nun dasselbe unter öfterem Umschütteln, bis sich alles gelöst hat, und erhitzt es dann eine halbe Stunde auf 180° C. Nach dem Erkalten öffnet man, filtrirt von dem sehr feinkörnigen Niederschlage ab, setzt zum Filtrate Ammon und sammelt den erhaltenen Niederschlag auf einem Filter. Den letzteren

*) Journ. f. prakt. Chemie 83, 455.

löst man in Salzsäure, gibt soviel Citronensäure zu, dass durch Ammon keine Fällung entsteht und verfährt im Uebrigen wie oben angegeben.

Auf diese Weise war man im Stande, in einem Thonerdeniederschlag, welcher ein Procent Beryllerde enthielt, mit Sicherheit die letztere nachzuweisen, was mit keiner der anderen Methoden gelang.

Die Versuche, auf das besprochene Verfahren eine quantitative Methode der Trennung zu gründen, ergaben kein befriedigendes Resultat, indem stets ein kleiner Theil der Beryllerde in die unlösliche Thonerdeverbindung einging.

Die Ueberführung des amorphen Berylliumphosphates in die krystallinische Ammoniumverbindung bestätigt von neuem die Richtigkeit der Ansicht, dass das Beryllium in die Gruppe des Magnesium's gehört, wonach der Beryllerde die Formel BeO zukommt.

Darmstadt, Januar 1878.

Einige Bemerkungen zu der Hehner'schen Methode der Butteranalyse.

Von

Dr. Robert Sachsse.

Vor einiger Zeit erhielt ich fünf Proben von Butter zur Untersuchung auf ihre Reinheit. Die Butter war von einem hiesigen Händler für verfälscht erklärt worden, war dadurch das Object eines Rechtsstreites geworden und hatte seit einem Jahre in einem Keller gelagert. Sie war in Folge ihres hohen Alters selbstverständlich äusserlich mit Schimmel bedeckt, vollständig ranzig und roch penetrant nach den flüchtigen Säuren. Ich trug anfangs Bedenken, auf diese Butter die Hehner'sche Methode anzuwenden, weil, wie schon der Geruch zeigte, unbedingt ein Verlust an flüchtigen Fettsäuren stattgefunden haben musste, und dadurch das von Hehner festgestellte Verhältniss zwischen flüchtigen, löslichen und nicht flüchtigen, unlöslichen Säuren gänzlich verändert worden sein konnte. Der Erfolg hat gezeigt, dass diese Befürchtung unbegründet war, und dass auch bei so stark zersetzter Butter das Verhältniss zwischen löslichen und unlölichen Säuren keineswegs so stark geändert ist, dass dadurch Täuschungen entstehen können.

Da ich aus brieflichen Mittheilungen von Herrn Hehner weiss, dass er selbst nie die Menge der unlöslichen Säuren in einem so alten Butterfett bestimmt hat, so möge es mir gestattet sein, hier kurz meine Erfahrungen in diesem Falle mitzutheilen, vielleicht dass diese anderen Analytikern in ähnlichem Falle von Nutzen sein können.

Die zur Analyse verwendete Butter wurde dem Inneren der einzelnen Stücke entnommen. Das Trocknen geschah im Wasserbade und im Wasserstoffstrom. Es wurden erhalten in Procenten:

Fett	85,5	81,8	83,2	83,4	83,1
In Aether Unlösliches (Caseïn, Zucker, Salz)	2,0	3,1	3,4	3,1	3,3
Wasser	12,5	15,1	13,4	13,5	13,6

Es zeigte sich als eine Unmöglichkeit, bei dem Trocknen ganz constante Gewichte zu erhalten. Die Butter nahm anfangs rasch an Gewicht ab, später wurden die Differenzen zwischen zwei Wägungen kleiner, aber selbst bei tagelangem Erhitzen im Wasserstoffstrome zeigten sich zwischen zwei Wägungen immer noch kleine, nur wenige Milligramme betragende Differenzen (bei Anwendung von etwa 4 g Butter), wenn die Zeitintervalle zwischen diesen Wägungen etwa 1—2 Stunden betrugen. Diese nach so langer Zeit noch wahrnehmbaren geringen Verluste sind jedenfalls auf Rechnung der in der ranzigen Butter vorhandenen freien, flüchtigen Säuren zu setzen, die beim Erhitzen in geringem Grade sich verflüchtigen mussten.

Die Analyse des reinen und trockenen Butterfettes nach der Hehner'schen Methode ergab nun folgende Procente an unlöslichen Fettsäuren, in derselben Weise geordnet, wie die Zahlen der ersten Tabelle:

88,0 87,8 88,2 88,0 87,4.

Von diesen Zahlen bleiben also zwei unter der nach Hehner für reines Butterfett zulässigen Grenze von 88 % zurück, eine darunter sogar auffällig weit, nämlich um 0,6 %, zwei andere liegen gerade auf derselben, und nur eine überschreitet dieselbe, aber nur um die geringe Grösse von 0,2 %. Da aber unter obwaltenden Umständen in der ranzig gewordenen Butter eine geringe relative Vermehrung der unlöslichen Fettsäuren wegen des nothwendigen Verlustes an löslichen, flüchtigen Säuren sehr erklärlich war, so konnte natürlich der eben erwähnten geringen Ueberschreitung der für frische Butter zulässigen Grenze kein entscheidendes Gewicht beigelegt werden. Diese Butterprobe wurde daher ebenfalls für

echt und unverfälscht erklärt. Es geht also aus diesen Zahlen hervor, dass die Hehner'sche Methode auch noch auf sehr alte und zersetzte Butter anwendbar ist, und dass der Verlust, den etwa eine solche Butter an flüchtigen Fettsäuren erlitten hat, doch nicht gross genug ist, um den Procentgehalt an nichtflüchtigen Säuren in Täuschung erregender Weise steigern zu können.

Zum Schluss sei mir noch die Bemerkung gestattet, dass die zur Bestimmung der unlöslichen Fettsäuren nach Hehner's Verfahren nothwendigen Operationen durchaus glatt verliefen, namentlich ging auch das Filtriren und Auswaschen der heissen, geschmolzenen Fettsäuren, und das Trocknen derselben bis zum constanten Gewicht in vollständig befriedigender Weise vor sich.

Leipzig, December 1877.

Ueber den Stickstoffgehalt des Nitroglycerins im Dynamit.

Von

E. Ador und A. Sauer.

Zur Bestimmung des Stickstoffs im Nitroglycerin versuchten wir auf verschiedenen Wegen zum Ziele zu gelangen.

In einer Dynamitpatrone bestimmten wir zunächst den Nitroglyceringehalt durch Auslaugen mit Aether und Wiederwägen des getrockneten Kieselguhrs. (Diese Bestimmung ist jedoch nur annähernd genau.) Die ätherische Lösung wurde zum grössten Theil vom Aether befreit, dann in einem Kolben mit überschüssiger Kalilösung behandelt*) und bis zur vollständigen Zersetzung erhitzt. (Bräunung der Flüssigkeit trat sofort ein!)

In einem aliquoten Theil dieser Lösung bestimmten wir den Stickstoff nach dem von E. Reichardt modificirten Schlösing'schen Verfahren und zwar indem wir mehreremals das Stickoxyd als solches über Quecksilber und Natronlauge maassen, ferner es in Salpetersäure überführten und diese mit Zehntelnormal-Natronlauge titrirten.

In allen Fällen gelangten wir zu wenig abweichenden Resultaten und zwar zu 12,30 — 12,50% Stickstoff.

---

*) Hess, diese Zeitschr. 13, 257.

Da uns jedoch diese Zahlen sehr unwahrscheinlich schienen, operirten wir auf folgende Weise:

Die Dynamitpatrone wurde mit Wasser angerührt, wobei sich das Nitroglycerin meist sehr gut in einem Spitzglas unten schön klar ansammelte. (Diejenige von Isleten war schwieriger von dem Kieselguhr zu befreien). Das so gereinigte Nitroglycerin wurde mit einer Pipette vorsichtig abgehoben und 12—18 Stunden im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

Eine genau abgewogene Menge wurde alsdann in einem Kolben in Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Kalilösung zersetzt, was sehr schnell von Statten ging.

Dessen ungeachtet erhitzten wir den Inhalt zur sicheren und vollständigen Zersetzung noch längere Zeit zum Kochen. (Auch hierbei bräunte sich die Flüssigkeit sofort stark!)

Der Stickstoff wurde wie oben bestimmt und 13—14 % gefunden. (Die Differenz zwischen 12,30 % und 14,00 % rührt offenbar von dem Wassergehalt der Dynamitpatrone her.)

Jetzt brachten wir Nitroglycerin mit Natronkalk zusammen. Feuchter wirkte sofort zersetzend ein, während frisch geglühter dies erst beim Erhitzen that, und zwar unter Bildung von Ammoniak. Das übergehende Ammoniak wurde quantitativ bestimmt und daraus 2—3 Proc. Stickstoff berechnet, während der andere, wie vorauszusehen, in Salpeter übergegangen war.

Da bei den oben angeführten Zersetzungen mit Kali stets Bräunung der Flüssigkeit eintrat, so glaubten wir, dass die Zersetzung:

$$C_3H_5(ONO_2)_3 + 3KOH = 3KNO_3 + C_3H_5(OH)_3$$

wie sie a. a. O. angegeben, nicht so glatt verläuft, und fanden dieses auch bestätigt, wie aus folgendem Versuch zu ersehen ist.

Der alkoholischen Nitroglycerinlösung, welche sich in einem Kolben befand, wurde nach und nach die alkoholische Kalilösung durch ein Trichterrohr hinzugefügt und die beim Erhitzen sich entwickelnden Dämpfe und Gase durch ein Glasrohr in verdünnte Salzsäure geleitet. Es entstanden sofort Nebel von Chlorammonium und die Salzsäure hatte eine beträchtliche Menge Ammoniak aufgenommen. — Da dieser Versuch nur qualitativ ausgeführt wurde, so behalten wir uns spätere Mittheilungen darüber vor.

Zuletzt bestimmten wir noch den Stickstoffgehalt nach der Dumas'schen Methode. Zum Abwägen nahmen wir eine etwa 30 g feines Kupfer-

oxyd enthaltende und gewogene Schale, tröpfelten an verschiedenen Stellen mittelst eines fein ausgezogenen Röhrchens das Nitroglycerin hinzu, wogen wieder, mischten und verbrannten wie gewöhnlich. Die Verbrennung geht ganz ruhig vor sich.

Gefunden wurde in 3 verschiedenen Nitroglycerinen

Ia.	von Varallo Pombia . . .	18,35 %	Stickstoff
Ib.	« « « . . .	18,50 «	«
II.	« Isleten (Nobel)	18,45 «	«
III.	« Varallo Pombia . . .	18,52 «	«

Also Resultate, welche dem wahren Gehalte des Nitroglycerins an Stickstoff = 18,50 % so nahe wie möglich stehen und zur Annahme berechtigen, dass im Dynamit nur Trinitrin vorhanden.

Ferner folgt aus Obigem, dass der Stickstoff nach der Methode von Dumas bestimmt werden muss, und dass die Unrichtigkeit der bis jetzt bekannten Stickstoffbestimmungen auf angeführte Nebenreactionen zurückzuführen ist.

Genf, Laboratoire de Mr. Lossier, Septbr. und Octbr. 1877.

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Glucose.

Von

Dr. W. D. Gratama.

Im Jahre 1851 gab Prof. G. J. Mulder folgende Methode zur Bestimmung der Glucose in Rohzuckern an. Man erhitzt während einer Stunde eine Lösung von einem bestimmten Gewichte Rohzucker mit einer alkalischen Lösung von Kupferoxyd bis zu 60° C. Das reducirte Kupferoxydul wird schnell abfiltrirt und nach dem Glühen und der Oxydation mittelst rauchender Salpetersäure gewogen. Aus dem Gewichte des Kupferoxyds kann man den Glucosegehalt berechnen, wenn nur vorher die Menge Kupferoxyd bestimmt ist, welche von 1 g Glucose reducirt wird.

Dieses Verfahren scheint nur wenig angewandt zu werden, denn in der Literatur ist nur selten davon die Rede.*) In einer Abhandlung von W. Pillitz «Ueber die Methoden der Zuckerbestimmung»**) wird in

*) Vergl. jedoch meine Anleitung zur quantitativen Analyse, 5. Aufl. S. 833. R. F.

**) Diese Zeitschr. 10, 456.

der That von dieser Methode gar nicht gesprochen. Das einzige, was ich darüber vor 1876 in der Literatur habe finden können, war eine kurze Mittheilung von Dr. L. Brunner.*) Er fand, dass bei Anwendung der Fehling'schen Lösung immer ein wenig vom Filter gelöst wird. Man findet also zu wenig Kupferoxydul, wenn man dieses nach Trocknung bei 100° C. wägt, und bekommt genauere Resultate, wenn man das durch Oxydation erhaltene Kupferoxyd bestimmt.

In 1876 erschien eine Abhandlung von Girard und Laborde:**) «Ueber die optische Inactivität des reducirenden Zuckers, welcher in Handelswaare enthalten ist». Zur Bestimmung des reducirenden Zuckers bedienten sich dieselben der folgenden gewichtsanalytischen Methode, da nach ihrer Meinung die Bestimmung dieses Stoffes durch Maassanalyse nicht genau wäre. Eine abgewogene Menge des Handelsproducts wurde in der Siedehitze mit einem Ueberschuss von Kupferlösung behandelt. Das so gewonnene Kupferoxydul wurde dann gewogen und zwar bald direct, bald nach seiner Umwandlung in Oxyd, bald nach erfolgter Reduction durch Wasserstoff. In gewissen Fällen wurden alle drei Methoden zugleich angewandt. Zur Bestimmung der Saccharose wurde eine andere Probe mit Salzsäure invertirt und in derselben Weise behandelt. Aus dem Unterschied zwischen den beiden Mengen von Glucose wurde der wahre Saccharose-Gehalt berechnet.

Wie allgemein bekannt wird eine alkalische Lösung von Kupferoxyd in der Siedhitze auch von Saccharose reducirt.***) Bei der von Girard und Laborde befolgten Methode muss man also die Menge des reducirenden Zuckers zu gross und die der Saccharose entsprechend zu gering finden. Versuche, welche die Genauigkeit der von denselben befolgten Methode beweisen sollten, werden nicht mitgetheilt.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Gunning habe ich einige Versuche vorgenommen um die Anwendbarkeit der von Prof. Mulder angegebenen Methode zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Glucose in Rohzucker zu untersuchen.

Man muss dazu erstens nachweisen, dass die Methode genaue Resultate gibt bei Lösungen von reiner Glucose. Die Menge Kupferoxyd,

*) Diese Zeitschr. **11**, 32.

) Dingler's polyt. Journ. **220, 257.

***) Vergl Limpricht, Lehrbuch der organischen Chemie S. 354; Schorlemmer, Lehrbuch der Kohlenstoff-Verbindungen S. 347; J. W. Gunning, Ueber Saccharimetrie und Zuckerbesteuerung. Berlin 1875, S. 59.

die von 1 g wasserfreier Glucose reducirt wird, wurde dazu von Neuem bestimmt, denn die Zahlen, welche von den verschiedenen Untersuchern dafür angegeben sind, zeigen untereinander erhebliche Unterschiede. Prof. Mulder*) bekam als Mittelwerth aus fünf Versuchen 1,744 g Kupferoxyd, bei Anwendung von 1 g wasserfreier Glucose $C_6H_{12}O_6$.

Bei den verschiedenen Versuchen bekam er Zahlen, die untereinander einen Unterschied zeigten, ungefähr bis zu 10 %; so fand er, dass 1 g Glucose von 1,711—1,985 g CuO reducirt. Fehling**) gibt an, dass 1 g Glucose von 2,082—2,194 g Kupferoxyd reducirt. Der Unterschied ist also noch ungefähr 5 %.

Die Menge Kupferoxyd, welche von 1 g Glucose reducirt wird, ist auch bestimmt von Neubauer.***) In der von mir benutzten Quelle werden die Versuchszahlen nicht angegeben, sondern allein gesagt: die Versuche gaben als Resultat die grosse Zweckmässigkeit dieser Methode. Da mir somit die erhaltenen Versuchszahlen nicht bekannt sind, entzieht sich die Genauigkeit des von ihm angegebenen Reductions-Aequivalentes meiner Beurtheilung.

Spätere experimentelle Bestimmungen des Reductions-Aequivalentes der Glucose sind, so weit mir bekannt, nicht gemacht worden. Die Annahme, dass 100 Th. wasserfreien Traubenzuckers genau 220,5 Th. Kupferoxyd entsprechen, beruht also mehr auf der Voraussetzung, dass ein Molecül Traubenzucker fünf Molecüle Kupfervitriol vollständig reducirt, als auf experimentellen Daten.

Es erschien also wünschenswerth, die Menge Kupferoxyd, welche von 1 g Glucose reducirt wird, von Neuem zu bestimmen. Die angewandte alkalische Kupferlösung war nach der bekannten Vorschrift von Violette bereitet. Bei jeder Bestimmung wurde eine gewogene Menge von chemisch reinem Rohrzucker in ungefähr 50 cc Wasser gelöst und invertirt durch Erwärmung im Wasserbade während einer Stunde nach Zusatz von 5 cc rauchender Salzsäure. Durch vorläufige Versuche war gefunden, dass nach dieser Zeit die Menge der Glucose sich nicht mehr vermehrte. Die Flüssigkeit wurde nun zu 100 cc verdünnt, und 10 oder 20 cc dieser Lösung mit einem Ueberschuss von Kupferlösung im Luftbade während einer Stunde auf 60° C. erhitzt. Das reducirte Kupferoxydul wurde mittelst einer Wasserluftpumpe schnell abfiltrirt, mit heissem

*) Mulder, Scheikundige Ondersoekingen 5, 397.
**) Fehling, Ann. d. Chem. u. Pharm. 72, 109.
***) Vergl. Neubauer, Arch. d. Pharm. 72, 280.

Wasser ausgewaschen, getrocknet, geglüht, mit rauchender Salpetersäure oxydirt und als Kupferoxyd gewogen. Auf diese Weise bekam ich folgende Zahlen. Bei der Berechnung wurde angenommen, dass 95 Th. Saccharose 100 Theilen Glucose entsprechen.

Angewandte Menge Rohrzucker	Entsprechende Menge Glucose	Gefundenes Kupferoxyd	100 Th. Glucose reduciren
0,07416 g	0,07806 g	0,1772 g	227,0 Th. CuO
0,07416 „	0,07806 „	0,1770 „	226,7 „ „
0,14832 „	0,15613 „	0,3538 „	226,5 „ „
0,14832 „	0,15613 „	0,3540 „	227,0 „ „

Im Mittel reduciren also 100 Th. Glucose 226,8 Th. Kupferoxyd, oder 1 Molecül Glucose 5,13 Molecüle Kupfervitriol.

Die Menge Kupferoxyd, die reducirt wird, wechselt mit der angewandten alkalischen Lösung von Kupferoxyd, wenn diese auch immer genau nach derselben Vorschrift bereitet wird. Denn bei einer anderen Kupferlösung, die auch nach der Vorschrift von Violette angefertigt worden war, fand ich, dass 215 Th. Kupferoxyd 100 Th. Glucose entsprechen, als Mittel aus einigen Versuchen. Bei genauen Untersuchungen darf man also bei der Berechnung nicht das von einem anderen Forscher angegebene Reductionsaequivalent anwenden, sondern man muss es von der angewandten Kupferlösung neu bestimmen.

Es wäre noch möglich, dass der reducirende Zucker, welcher bei der Inversion des exotischen Rohzuckers entsteht, sich der alkalischen Kupferlösung gegenüber nicht wie reine Glucose verhält. Um dieses zu untersuchen wurden einige Proben von Rohzuckern und Melassen mit Salzsäure invertirt und in diesen Lösungen der Gehalt an Glucose nach der oben beschriebenen Weise bestimmt. Es stellte sich heraus, dass die erhaltene Menge Kupferoxyd dem angewandten Volum der Lösung proportional sei. Man kann sich also dieser gewichtsanalytischen Methode zur Bestimmung der Glucose in Lösungen von invertirten Rohzuckern bedienen.

Nachdem im Vorhergehenden nachgewiesen ist, dass die oben besprochene Methode in allen Fällen anwendbar ist, wo nur Glucose in Lösung ist, muss zweitens geprüft werden, ob sie auch genaue Resultate gibt, wenn sich ausserdem Rohrzucker in der Lösung vorfindet; denn Prof. Mulder hat diese Methode ja gerade zur Bestimmung von Glucose in exotischen Rohzuckern und Melassen angegeben. Es wurden dazu eine

Anzahl Bestimmungen von Glucose in Rohzuckern und Melassen vorgenommen. Dabei gelang es durchaus nicht constante Resultate zu bekommen. Zum Belege will ich nur folgende Analysen mittheilen.

I. Ungefähr 26 g Melasse wurden in 100 cc Wasser gelöst. Jedesmal wurden 10 cc dieser Lösung in der oben beschriebenen Weise mit Kupferlösung im Ueberschuss behandelt. Dabei bekam man folgende Zahlen:

0,5888 g	entsprechend	10,96 %	Glucose
0,6108 «	«	11,37 «	«
0,6233 «	«	11,61 «	«
0,6448 «	«	12,61 «	«

Der Unterschied zwischen den gefundenen Glucosegehalten erhebt sich also bis zu 1,65 % d. h. ungefähr 10 % der gesuchten Grösse.

II. Eine gewisse Menge Yava-Melasse wurde in Wasser gelöst.

10 cc	dieser Lösung	lieferten	0,1152 g CuO,	entspr.	0,536 %	Glucose
25 «	«	«	0,2964 « «	«	0,557 «	«

III. Da die Möglichkeit da war, dass diese Methode vielleicht bei einer niedrigeren Temperatur genauere Resultate geben würde, ist bei dem folgenden Versuche nur auf 50° C. während einer Stunde erhitzt worden.

26,048 g eines Zuckers, der ziemlich reich an Glucose war, wurden in 100 cc Wasser gelöst.

10 cc	dieser Lösung	lieferten	0,0376 g CuO	entspr.	1,66 %	Glucose
20 «	«	«	0,0700 « «	«	1,54 «	«

Der Unterschied zwischen diesen Bestimmungen erhebt sich zu 0,12 % oder ungefähr zu 10 % der gesuchten Grösse.

Wie aus den vorgeführten Analysen hervorgeht, bekommt man nach dieser Methode keine übereinstimmenden Resultate. Die Differenzen zwischen den einzelnen Versuchen erheben sich sogar bis zu 10 % der gesuchten Grösse. Die oben beschriebene gewichtsanalytische Methode ist also fehlerhaft bei Bestimmung der Glucose in Rohzuckern.

Zum Schluss will ich noch bemerken, dass von der alkalischen Lösung des Kupferoxyds jedesmal nachgewiesen wurde, dass sie von einer Lösung von reinem Rohrzucker bei Erhitzung während einer Stunde auf 60° C. gar nicht reducirt wurde. Es scheint also, dass in den Rohzuckern, ausser der eigentlichen Glucose, noch ein reducirender Zucker anwesend sei, der das Kupferoxyd nur schwierig reducirt, es wird also bald mehr, bald weniger Kupferoxydul niedergeschlagen.

Die Versuche wurden angestellt in dem Laboratorium des Athenaeum Illustre in Amsterdam.

Methode zur Untersuchung der Butter auf fremde Fette.

Von

W. Heintz.

Die von Hehner*) beschriebene Methode der Butteruntersuchung ist die einzige unter den mir bekannt gewordenen, den Zweck erstrebenden, in käuflicher Butter fremde Fette zu entdecken und bis zum gewissen Grade quantitativ zu bestimmen, welche auf wissenschaftlichen Fundamenten ruht. Sie hat aber den Mangel, dass sie nur in der Hand eines geübten Chemikers Vertrauen erweckende Resultate liefern kann und ziemlich viel Zeit in Anspruch nimmt.

Es schien mir nicht unmöglich, diesen Uebelständen durch Umwandlung derselben in eine titrimetrische Methode abzuhelfen. Wenn es, wie Hehner angibt, möglich ist, aus den fetten Säuren der Butter die löslichen Säuren durch Auswaschen mit kochendem Wasser auf dem Filtrum vollkommen zu extrahiren, so muss es gelingen, die Menge Alkali, welches diese Säuren sättigt, festzustellen.

Es fragte sich zuerst, ob dabei eine Filtration nöthig ist, oder nicht, mit anderen Worten, ob die festen fetten Säuren im erstarrten Zustande eine noch so kleine aber messbare Menge Alkali zu sättigen im Stande sind. Versuche mit käuflicher Stearinsäure, sowie mit Proben von festen, fetten Säuren aus der Butter, welche durch Auskochen mit Wasser erschöpft worden waren, lehrten, dass die Filtration entbehrt werden kann.

Lässt man zu wieder erkaltetem Wasser, auf welchem diese fetten Säuren in der Wärme geschmolzen waren, ohne die zusammengeschmolzenen fetten Säuren zu entfernen, zuerst 10 cc $^1/_5$ Normalsäure und darauf unter steter Bewegung der Flüssigkeit 10 cc $^1/_5$ Normalalkali hinzufliessen, so ist die Reaction der Mischung genau neutral.

Mein Vorschlag geht nun dahin, wie folgt zu verfahren:

Genau 3 g der zu untersuchenden, geschmolzenen und filtrirten Butter werden in einem geräumigen (2 l haltenden) Kolben mit genau 20 cc Normalalkalilösung übergossen. Durch Kochen unter steter Bewegung des schräg gehaltenen Kolbens verjagt man — das Uebersteigen, sowie das Anbrennen vermeidend — das Wasser möglichst vollkommen. Man fügt nun Alkohol hinzu und kocht in gleicher Weise zunächst bis Lösung erzielt, dann bis der Alkohol wieder zumeist verdunstet ist. Darauf löst

*) Diese Zeitschr. 16, 145.

man in heissem Wasser und entfernt durch Kochen die letzte Spur Alkohol. Sobald die Gesammtflüssigkeit etwa 40 cc beträgt, fügt man so viel neutrales Kochsalz hinzu, bis die Seife sich abgeschieden hat.*) Nach Zusatz von genau 22 cc Normalschwefelsäure verstopft man den Kolben mit einem durchbohrten, ein langes Rohr tragenden Kork und erhitzt in kochendem Wasser so lange, bis die auf der Mischung schwimmende fette Säure vollkommen klar und durchsichtig erscheint.

Zu der durch kaltes Wasser etwas abgekühlten**) Mischung fügt man nun, das auf dem Kolben befestigt gewesene Rohr gut ausspülend, so viel Wasser, dass die Gesammtmischung $1^1/_2$ l beträgt, erhitzt in gleicher Weise noch einige Zeit im Wasserbade, schüttelt dabei häufig um, und lässt nun den in kaltem Wasser ruhig stehenden Kolben vollkommen erkalten.***)

Nachdem man das Glasrohr nochmals mit wenig Wasser in den Kolben hinein ausgespült hat, lässt man noch 2 cc Normalalkali unter stetem Umschwenken hinzulaufen und titrirt endlich mit $^1/_5$ Normalalkali aus, nachdem man einige Tropfen Rosolsäurelösung hinzugefügt hat.

Versuche, die nach dieser Methode unter meiner Leitung ausgeführt worden sind, bei denen aber das Mengenverhältniss zwischen angewendetem Fett und Volum der zu titrirenden Flüssigkeit noch ausser Acht gelassen wurde, ergaben zunächst, dass bei Anwendung solcher Fette, welche bei der Verseifung in Wasser lösliche Säuren nicht bilden, die 2 cc Normalalkali genügen, um die 2 cc im Ueberschuss hinzugesetzte Normalschwefelsäure zu sättigen.

Als darauf eine käufliche Butter in Anwendung kam, zeigte sich, dass noch eine nicht unbedeutende Menge $^1/_5$ Normalalkali nothwendig ist, um die Sättigung zu erreichen.

Bei einer Versuchsreihe mit ein und derselben Butter ergaben sich recht übereinstimmende Resultate, so dass die Differenz bei sieben mit gleicher Sorgfalt und ohne Zwischenfall ausgeführten Versuchen auf 1 g

*) Wenn man diese Vorsichtsmaassregel versäumte, so würde man Gefahr laufen, nach Zersetzung der Seife, eine durch Trübung undurchsichtige Flüssigkeit zu erhalten, die sich in langer Zeit nicht klärt.

**) Um Verdunstung von Buttersäuren zu vermeiden.

***) Würde der Kolben während des Abkühlens geschüttelt, so würde die unlösliche fette Säure in der wässerigen Flüssigkeit sich so fein vertheilen können, dass einmal diese sich schwer klärte, und dass zweitens bei der durch die feine Vertheilung derselben ertheilten grossen Oberfläche doch eine merkliche Wirkung auf das später zuzufügende Alkali eintreten könnte.

angewendeter Butter nur 0,06 cc jener Lösung betrug, obgleich bei einigen dieser Versuche die Titration ausgeführt wurde nach Abscheidung der erstarrten fetten Säuren durch Filtration, bei den übrigen ohne diese Vorsichtsmaassregel.

Durch die Güte meines verehrten Collegen, des Herrn Prof. Kühn, erhielt ich darauf Butter, deren vollkommene Reinheit amtlich bescheinigt war. Bei Untersuchung dieser Butter ergaben sich nun bedeutendere Differenzen. Auf 1 g Butter waren nämlich 3,05 bis 3,50 cc $^1/_5$ Normalalkali erforderlich. Mit der Vergrösserung des Flüssigkeitsquantums, dessen Säuregehalt schliesslich zu bestimmen war, im Verhältniss zu der angewendeten Butter vergrösserte sich auch die Menge der verbrauchten Alkalilösung. Der Grund jener Differenzen muss also in dem Umstande gesucht werden, dass unter den fetten Säuren dieser Butter sich eine in reichlicher Menge befand, die sich nur in vielem Wasser löste. In der That konnte die fette Säure dieser Butter selbst durch häufig wiederholtes Auskochen mit Wasser nicht vollkommen erschöpft werden. Wurde dieselbe nach beendigter Titration noch einmal mit ca. $^3/_4$ Liter Wasser im Wasserbade erhitzt, so sättigte dieses Wasser noch etwa 0,5 cc $^1/_5$ Normalalkali. Dasselbe wiederholte sich immer wieder, selbst nachdem mehr als 6 l Wasser auf die fette Säure aus 2,7845 g Butter gewirkt hatten. Schliesslich waren 7 l Wasser verwendet und für 1 g Butter 4,37 cc $^1/_5$ Normalalkali verbraucht worden.

In allen Fällen war die erkaltete Flüssigkeit selbst dann, wenn sie in der Wärme, abgesehen von der oben aufschwimmenden Fettschicht, klar gewesen war, durch die ganze Masse schwach getrübt. In allen Fällen trat die Endreaction nicht sofort ein, in so fern, als erst nach anhaltendem Schütteln die durch einen Tropfen Alkali hervorgebrachte rothe Färbung wieder verschwand, bis sie endlich auch nach anhaltendem Schütteln beständig blieb.

Die mit den Wasserdämpfen flüchtigen Säuren der Butter können diese Erscheinungen nicht hervorrufen. Dazu ist selbst die Caprinsäure zu leicht löslich. Die Vermuthung lag daher nahe, die zunächst an Kohlenstoff reichere Säure, die Laurinsäure, möchte die Ursache derselben sein. Der Versuch hat sie bestätigt.

Werden 0,2 g reine Laurinsäure mit Wasser im Wasserbade erhitzt, so geht in der That Säure in das Wasser über. Schon der Umstand, dass sich das in der Wärme klare Wasser beim Erkalten trübt, liefert dafür den Beweis. Aber selbst die erkaltete und klar filtrirte Flüssigkeit

enthält noch, wenn auch nur sehr wenig Säure gelöst. Ungefähr $^3/_4$ l bedurften nämlich 0,2 cc $^1/_5$ Normalalkali zur Neutralisation, welche auch hier nicht sofort nach der Mischung, sondern erst nach anhaltendem Schütteln beurtheilt werden durfte, weil die vorhandene Säure dem erstgebildeten rosolsauren Salz das Alkali nur langsam zu entziehen vermag. Hiernach löst sich ein Theil Laurinsäure in ca. 90000—100000 Theilen kalten Wassers auf.

Im Durchschnitt hatten aber $^3/_4$ l mit dem Gemisch fester fetter Säuren aus Butter wiederholentlich erhitzten Wassers ca. 0,5 cc, also bedeutend mehr $^1/_5$ Normalalkali zur Sättigung bedurft. Freilich war bei diesen Versuchen die Flüssigkeit vor der Titration nicht filtrirt worden. Bei der Wiederholung des Versuchs mit dem nicht gelösten Theil der Laurinsäure, ganz in der Weise, wie soeben beschrieben, mit dem einzigen Unterschiede, dass vor der Titration die trübe Flüssigkeit nicht filtrirt wurde, ergab sich in der That ein Verbrauch von 0,5 cc $^1/_5$ Normalalkalilösung.

Aus diesen Versuchen folgt, dass in der That die Laurinsäure Ursache der oben beschriebenen Erscheinungen ist.

Die Thatsache, dass ein Bestandtheil der fetten Säuren der Butter, die Laurinsäure, sehr schwer löslich ist, beweist, dass die Hehner'sche Methode nicht in allen Fällen anwendbar ist. Ist die Butter solcher Art, wie die, welche ich zu meinen Versuchen verwendet habe, so dürfte es schwierig sein, mittelst Lackmuspapiers die Vollendung des Auswaschens zu constatiren. Es würde dann bei Anwendung derselben Butter das Gewicht der festen fetten Säuren je nach der Dauer des Waschens merklich verschieden sein. Dies fällt fort, wenn die Titrirmethode so ausgeführt, wie ich sie oben beschrieben habe, benutzt wird, in der Weise also, dass bei allen Versuchen die gleiche Menge Butter in Anwendung kommt und dafür gesorgt wird, dass auch die Menge der zur Titration kommenden Gesammtflüssigkeit bei allen Versuchen nahezu die gleiche ist. Wenigstens müsste das Verhältniss dieser Quantitäten sich stets gleich bleiben.

Nach den neueren Untersuchungen sind die Angaben von Hehner für alle Proben reiner Butter nicht richtig. Während dieser angibt, dass die Menge der aus reiner Butter abscheidbaren nicht löslichen Säuren zwischen 85,4 und 86,2 % schwanke, hat P. Vieth*) 89—90,7 %,

*) Fleischmann, Molkereiwesen S. 587 (Otto-Birnbaum, landwirthschaftliche Gewerbe).

J. Bell zwischen 85,5 und 89,8 % und M. Kretschmar*) 89,2 bis 89,6 % unlöslicher Säuren aus Butter abgeschieden, während lösliche Säuren nicht enthaltende Fette 95,3—95,7 % solcher Säuren liefern.

Diese grossen Differenzen können aber auch möglicher Weise darauf beruhen, dass die löslichen fetten Säuren verschieden vollkommen durch Auswaschen mit kochendem Wasser entfernt worden waren.

Dieser Fehler haftet, wie gesagt, der oben beschriebenen titrimetrischen Methode nicht an.

Dagegen ist freilich die Möglichkeit vorhanden, dass sie bei Untersuchung verschiedener Sorten reiner Butter noch grössere Differenzen zu Tage fördert, als die Methode von Hehner. Denn nicht nur das schwankende Mengenverhältniss von lösliche und unlösliche fette Säuren liefernden Fetten in der Butter, sondern auch das Mengenverhältniss der verschiedenen, bei der Verseifung entstehenden löslichen fetten Säuren unter einander hat naturgemäss einen Einfluss auf die zur Sättigung erforderliche Alkalimenge.

Setzt man den Fall, dass die Butter, wie dies aus 12 von Hehner ausgeführten Versuchen hervorzugehen scheint, im Durchschnitt 86 % in Wasser nicht löslicher Säuren liefert, so beträgt die Menge des lösliche Säuren liefernden Fettgemisches 10 %. Beständen diese nur aus Butyrin, so würden daraus 8,74 % Buttersäure entstehen. Bei Anwendung von 1 g Butter müssten also 4,966 cc $^1/_5$ Normalalkali zur Sättigung derselben erforderlich sein. Beständen jene 10 % Fettgemisch nur aus Caprinsäureglycerid, so würden darin 9,314 % Caprinsäure enthalten sein, 0,09314 g dieser Säure erforderten aber nur 2,708 cc $^1/_5$ Normalalkali zur Neutralisation.

Wird auf Grund der bekannt gewordenen Versuche angenommen, die Differenz der Mengen der aus verschiedenen Sorten reiner Butter erhaltenen nicht löslichen fetten Säuren könne 85,4—90 % betragen, so steigert sich die Differenz der zur Sättigung der löslichen Säuren erforderlichen Alkalimengen noch bedeutend, wenn man annimmt, dass sich einmal mit dem Minimum nicht löslicher fetter Säuren das Vorkommen von nur der einen löslichen Säure mit dem geringsten Moleculargewicht, der Buttersäure, das andere Mal mit dem Maximum jener Säuren das alleinige Vorkommen der Caprinsäure verbinden könne. In jenem Falle würden auf 1 g Butter 5,25 cc, in diesem 1,56 cc $^1/_5$ Normalalkalilösung zur Sättigung erforderlich sein.

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **10**, 2091.

Es versteht sich von selbst, dass diese Extreme in der Praxis nie vorkommen werden, weil ohne allen Zweifel jede Butter ohne Ausnahme mehr als eine, wahrscheinlich alle vier löslichen Säuren bei der Verseifung liefern wird.

Man sieht aber ein, dass der Grad der Brauchbarkeit der Methode noch nicht abgeschätzt werden kann.

Zu meinem Bedauern bin ich nicht in der Lage, durch eine ausgedehnte Reihe von Untersuchungen der verschiedensten Butterarten, deren Unverfälschtheit sicher festgestellt ist, die Grenzen zu bestimmen, zwischen welchen die Alkalimengen schwanken dürfen, welche bei Anwendung obiger Methode zur Sättigung der löslichen Säuren reiner Butter erforderlich sind. Hierüber sich Gewissheit zu verschaffen, muss ich denen überlassen, welche event. versuchen wollen, die Methode praktisch zu verwerthen.

Bei Untersuchung der einzigen, sicher reinen, mir zu Gebote stehenden Butterprobe genau nach der oben beschriebenen Methode wurden auf 3 g Butter bei 3 Versuchen 10,2; 9,75; 10,1 cc $^1/_5$ Normalalkali verbraucht. Dies beträgt im Mittel 3,34 cc für 1 g Butter, eine Zahl, die zwischen den möglichen äussersten Grenzen (siehe oben) nahezu in der Mitte liegt. Die Differenz der drei Versuche, für 1 g Butter 0,15 cc der $^1/_5$ Normalalkalilösung, war deshalb grösser, als bei den erst angeführten Versuchen mit käuflicher Butter, weil die gleichmässige Extraction der schwer löslichen Säure Schwierigkeiten bot.

Ich will aber nicht verschweigen, dass die löslichen fetten Säuren der käuflichen Buttersorte, welche zu den ersten Versuchen diente, eine bedeutend geringere Menge $^1/_5$ Normalalkali zur Sättigung bedurften, nämlich auf 1 g Butter nur 2,225 cc.

Freilich war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass dieselbe aus einem Gemisch von nahezu $^2/_3$ Kuhbutter mit $^1/_3$ Kunstbutter bestanden habe. Obgleich mir dies nach den Versuchsresultaten sehr wahrscheinlich erscheint, so wage ich doch nicht, es als gesicherte Thatsache hinzustellen, weil ja der Beweis erst zu liefern ist, dass die aus 1 g unverfälschter Butter hervorgehenden löslichen Säuren immer etwas mehr als 3 cc $^1/_5$ Normalalkali zu sättigen vermögen.

Bei Ausführung der beschriebenen Versuche habe ich mich der eifrigen Hülfe meines Privatassistenten, des Herrn Goetschmann, zu erfreuen gehabt, welches dankend zu erwähnen ich nicht unterlassen kann.

Halle, 29. Januar 1878.

Nachschrift. Vorstehendes war schon niedergeschrieben, als mir in dem Archiv der Pharmacie 9, 76 (1878) eine Notiz zukam, welche eine ähnliche Methode in Vorschlag bringt, wie die beschriebene. Sie rührt von Dupré her und findet sich in the pharmac. journ. and transact. 3. ser. No. 320 Aug. 1876 p. 131, einer Zeitschrift, die mir nicht zur Verfügung steht. Ich halte Obiges nicht zurück, weil manche Beobachtungen und Bemerkungen darin enthalten sind, welche in dem Referat des Archivs der Pharmacie über Dupré's Arbeit fehlen, und die zur Förderung der praktischen Anwendbarkeit der Methode doch wesentlich sein dürften.

Ein Vorzug der von Dupré vorgeschlagenen Methode ist die Anwendung einer spirituösen Normalnatronlösung zur Verseifung der Butter, falls nicht etwa allmähliche Bildung von Aldehydharz der Anwendung solcher Lösung Schwierigkeiten bereitet. Dies gerade fürchtend, habe ich nicht gewagt eine solche Natronlösung zu dem Zweck vorzuschlagen, obgleich durch Anwendung derselben die Methode sehr wesentlich vereinfacht wird.

Ebenso würden die Versuche sehr erleichtert werden, wenn man übereinkäme, anstatt wie ich es gethan, $1^1/_2$ l Flüssigkeit nur $^3/_4$ l zur Lösung der Buttersäure und ihrer nächsten Homologen und nachherigen Titration in Anwendung zu bringen. Auch die Caprinsäure muss sich in dieser Menge Flüssigkeit sicher lösen. Man vermeidet dadurch die Lösung von allzuviel Laurinsäure, die, wie ich erst am Schluss meiner Versuche einsah, eher die Anwendbarkeit der Methode beeinträchtigt als erleichtert.

Halle, 2. Februar 1878.

Ueber Ausmittelung der Gifte organischer Natur.

Von

E. Heintz,

Apotheker in Duisburg am Rhein.

Behufs Nachweisung der Gifte organischer Natur für gerichtliche Fälle benützen wir bekanntlich die Stas'sche Methode — die Gewinnung der Alkaloide durch Ausschüttelung der wässerigen, sauren oder alkalischen Lösungen vermittelst flüchtiger Lösungsmittel wie Aether etc. etc. Diese Methode ist von Dragendorff in seinem vortrefflichen Werke «Die gerichtlich chemische Ermittelung von Giften 1876» ganz besonders

durchgearbeitet und beibehalten. Was auf den angeregten Gegenstand Bezug hat, ist wohl in diesem Werke enthalten.

Bei den mancherlei Uebungsarbeiten, welche ich gemacht, sowie bei einer sehr umständlichen gerichtlichen Untersuchung (ausser der spectralanalytischen Untersuchung eines Blutes waren noch 3 Objecte auf alle Gifte zu untersuchen), fand ich immer, dass sowohl die Art der Untersuchung (das Ausschütteln), sowie die Ausführung (die Trennung der Flüssigkeiten), ferner der Umstand, dass die erhaltenen Substanzen fast immer durch fremde, fette und harzige Stoffe verunreinigt erscheinen, nicht so recht, wenn ich so sagen soll, in den Rahmen einer Analyse passen. Diese aufgeführten Mängel versuchte ich zu verhüten und führe einstweilen nur an, dass ich mir behufs Trennung der Flüssigkeitsschichten einen (für etwaige Fälle gleich graduirten) Glascylinder mit 3 Ablasskrahnen in verschiedenen Höhen, der unterste Krahnen jedoch im Niveau mit dem Boden des Cylinders, anfertigen liess, wodurch wenigstens die Trennung der Flüssigkeiten (gleichviel ob Aether, Chloroform etc.), erleichtert wurde. Es musste für Lösungsmittel, leichter wie Wasser natürlich immer im Niveau eines Abflusskrahnens aufgefüllt sein. Auch dieser Apparat ist überflüssig, wenn die beiden anderen erwähnten Mängel beseitigt sind.

Ich nehme, um diesen Zweck zu erreichen, weissen Bolus, welcher mit verdünnter chemisch reiner Salzsäure wiederholt ausgekocht und dann säurefrei gemacht ist. Solcher Bolus, dem Filtrat der nach Verdunstung des Alkohols bleibenden wässerigen, sauren Lösung zugesetzt, ermöglicht ein rasches Abdampfen und Austrocknen im Wasserbade ohne Gefahr, da derselbe als schlechter Wärmeleiter eine stärkere Erhitzung verhindert und der Rückstand sich gut pulvern lässt. Dass ein solches Pulver sich besser eignet, mit den betreffenden Lösungsmitteln ausgezogen zu werden, als die wässerigen Lösungen durch Ausschütteln, ist ersichtlich. Man sei aber dennoch nicht zu sparsam mit dem Lösungsmittel. Wiederholtes Schütteln des Pulvers mit passenden Mengen Lösungsmittel und, da sich das Pulver fast augenblicklich absetzt, sofortiges Auffüllen auf das Filter, dann Auswaschen des ganzen Pulverrestes auf dem Filter, gab mir in den weiter unten angeführten Versuchen sehr befriedigende Resultate.

Zu allen diesen Versuchen wandte ich nur Chloroform an.

Der Bolus entzieht aber auch der wässerigen Lösung einen bedeutenden Theil jener färbenden, fetten und harzigen Stoffe. Ist das noch nicht vollständig gelungen, so führe man das Product in eine neutrale, salzsaure

Verbindung über, behandle die wässerige Lösung der Verbindung mit einer neuen, passenden Menge Bolus, trockne nunmehr vorsichtig ein und behandle mit Lösungsmittel etc. Um in derselben Art wie mit alkalisch gemachten Lösungen zu verfahren, wird das auf dem Filter gebliebene Pulver der sauren Lösung getrocknet, mit verdünntem, wässerigem Ammoniak befeuchtet, vorsichtig getrocknet und wie angegeben verfahren.

Sollen die erhaltenen Pulver mit verschiedenen Lösungsmitteln behandelt werden, so ist das um so leichter, da wir nur sehr flüchtige Lösungsmittel benutzen, das Pulver also rasch und ohne Mühe von dem angewandten Lösungsmittel befreit werden kann.

Soll vorsichtshalber das Pulver noch auf metallische Körper untersucht werden, so ist wiederum das Pulver leicht durch Säuren auszuziehen.

Otto lässt bekanntlich die störenden, färbenden Stoffe aus der sauren wässerigen Lösung durch Ausschüttelung mit Aether möglichst entfernen. Sollte der Aether nicht auch einen Theil Alkaloid aufnehmen?

Von den bisher angewandten Lösungsmitteln: Wasser, Alkohol, Benzol, Petroläther, Aether, Essigäther, Amylalkohol und Chloroform (Schwefelkohlenstoff ist ganz zu verwerfen) möchte ich den Aether und Essigäther für den Gang der Untersuchung streichen. Beide Stoffe nehmen Wasser auf — Wasser nimmt beide Stoffe auf. Einige Alkaloide, so z. B. Colchicin, wird gar nicht von Aether gelöst, was Apotheker Dannenberg durch eine sehr fleissige Arbeit (Archiv der Pharmacie 1877) nachgewiesen hat. Nur das Wasser, welches der Aether aufnimmt, löst etwas Colchicin. Chloroform ersetzt beide Aetherarten. Benzol ist von constantem Siedepunkt zu erhalten, dagegen weniger der sogenannte Petroläther, auch wenn derselbe mit fettem Oele (nach Dragendorff) fractionirt destillirt wird. Dieser Körper ist eigentlich so zu bezeichnen: Ein flüchtiger Körper, etwas nach Petrol riechend, siedend bei allen möglichen Temperaturen und Petroläther genannt. Ein sehr flüchtiges Benzin, welches ohne Geruch zu hinterlassen verdunstet, ersetzt denselben wahrscheinlich überall.

Schon 1871 machte ich im Archiv der Pharmacie darauf aufmerksam, zum Abdampfen der ätherischen Auszüge weder Schälchen noch Uhrgläser zu nehmen, sondern Bechergläser. Ich ziehe aber jetzt hochwandige Porzellantiegel vor, da dieselben wegen ihrer Erweiterung nach oben ein schnelleres Abdampfen ermöglichen, auch Temperaturwechsel besser ertragen. Dies gilt auch für Benzin und Petroläther. Dagegen kann man die Chloroform- und Amylalkoholauszüge in Schälchen oder Uhrgläsern verdunsten.

Apotheker Marquardt in Stettin machte zuerst darauf aufmerksam, dass aus verwesten Körpertheilen nach der Stas'schen Methode ein Körper gewonnen wird, welcher eine grössere Zahl der Reactionen der Alkaloide zeigt. Andere Herren fanden dasselbe und alle stellten mit Salzsäure und dem «öligen» Körper, welchen man Septicin genannt hat, Krystalle her. Da nun eine Aehnlichkeit mit Coniin gefunden wurde, so war es auch vorgeschrieben, die Krystalle mit dem Polarisations-Mikroskop zu betrachten. Das salzsaure Coniin gibt bekanntlich die prachtvollen Farbenerscheinungen.

Meine Versuche machte ich mit Stücken von Leber, Niere, Darm und Fleischtheilen. Von denselben liess ich einen Theil mit den Alkaloiden versetzt verwesen, einen anderen zur Controle ohne diese. Bei dem Controlversuch wurde mehrmals, wenn nach Stas gearbeitet worden war, aus der alkalischen Lösung ein Präparat gewonnen, welches mit einer Anzahl bekannter Reagentien die Reactionen eines Alkaloides gab. Wurde aber das Präparat mit Wasser und Bolus behandelt, so gab der Auszug nunmehr keine Reactionen mehr.

Eine ähnliche Erscheinung fand ich bei dem Präparat, welches aus der sauren Lösung gewonnen war, auch da verschwand die Reaction nach Behandeln mit Bolus. Das hierzu verwandte Fleisch war von einer perlsüchtigen Kuh entnommen. Das Fleisch war, angeblich zur Hundefütterung, eingesalzen, jedoch schon stark verwest.

Sämmtliche von Dragendorff angeführten Reagentien, mit Ausnahme von Metawolframsäure, Phosphorantimonsäure und Kaliumplatincyanür, benutzte ich. Ob wir aber mit solchen complicirten, leicht zersetzbaren Reagentien auf dem rechten Wege sind? Die Zahl dieser liesse sich leicht vermehren.

Fröhde's Reaction auf Morphium wird z. B. durch manche Stoffe, so durch Alkohol, hervorgerufen. Ich lege ein Kryställchen molybdänsaures Ammoniak in die Lösung der Präparate in concentrirter Schwefelsäure. Die rasch und intensiv auftretende Reaction lässt einen Schluss zu. Ist Morphium und Strychnin (dieses unverwüstliche Arsen unter den Alkaloiden) zugleich vorhanden, in welchem Falle bekanntlich die Reactionen für Morphium schwer zu erhalten sind, so empfiehlt es sich von der Thatsache Gebrauch zu machen, dass das salpetersaure Strychnin aus einer angemessenen, warmen, wässerigen Lösung leichter auskrystallisirt, somit die Alkaloide in salpetersaure Salze überzuführen und eine Trennung derselben durch Krystallisation zu probiren.

Die nachstehenden Versuche sind zur Controlirung meiner zuvor beschriebenen Methode gemacht worden. Die Untersuchungsobjecte wurden wie üblich mit Weinsäure (oder Schwefelsäure) und Alkohol behandelt und die Auszüge von Alkohol durch möglichst schleuniges Verdampfen desselben befreit. Die gut erkaltete wässerige Lösung wurde filtrirt, der Rückstand gut ausgewaschen, die Auszüge mit Bolus ausgetrocknet und das erhaltene Pulver mit Chloroform behandelt etc. — War das die sauren Salze enthaltende Pulver gut ausgezogen, so wurde es getrocknet, mit wässeriger, verdünnter Ammoniaklösung bis zur alkalischen Reaction durchfeuchtet, vorsichtig getrocknet, mit Chloroform behandelt u. s. w.

1.	Tinct. Colchici sem.	15,0 g
	« Conii	15,0 «
	Strychnin. nitr.	0,1 «
2.	Colchicin.	0,05 «
	Morph. mur.	0,05 «
3.	Morph. mur.	0,05 «
	Veratrin.	0,05 «
4.	Vini sem. Colchici	20,0 «
5.	Tinct. Aconit. e tuber.	20,0 «
6.	Tinct. Digitalis	20,0 «
7.	Morph. muriat.	0,05 «
	Strychnin. nitr.	0,05 «
8.	Atropin. sulfur.	0,01 «
	Morph. muriat.	0,01 «
9.	Picrotoxin.	0,05 «
	Morph. muriat.	0,05 «
10.	Morph. mur.	0,02 «

Bei den Versuchen wurden die zugesetzten Alkaloide wieder gefunden und nachgewiesen. Bei Versuch 1 wurden aus der salzsauren Lösung Krystalle des Coniin- und Strychninsalzes erhalten. Ein flüchtiges Abspülen mit Wasser gab fast reines Coniinsalz. Für solche Fälle wären verschiedene Lösungsmittel anwendbar, um die Alkaloide zu trennen. — Bei Versuch 8 wurde auch — wie ich wohl kaum zu erwähnen brauche — die Reaction auf die Pupille gemacht.

Da ich alle Arbeiten und Versuche allein ausführen muss, ist es mir unmöglich, diesen Gegenstand auch nur zum kleinen Theile so zu

arbeiten, wie es ein Dragendorff gethan. Vielleicht beschäftigen h bewährtere Kräfte eingehender damit.

Ich hoffe aber Anregung gegeben zu haben, um die Ausschüttelungsethode aus Lösungen zu ersetzen, die Lösungsmittel zu controliren und e Zahl der Reagentien zu reduciren.

Analytische Mittheilungen.

(Aus dem agriculturchem. Laboratorium des Polytechnicums in Zürich.)

Von

E. Schulze.

1. Zur Ammoniak-Bestimmung in Pflanzensäften und Pflanzenextracten.

Bekanntlich bestimmt man den Ammoniak-Gehalt von Pflanzensäften und Pflanzenextracten in der Regel nach der Schlösing'schen Methode, welche darin besteht, dass man das Ammoniak ohne Anwendung von Wärme durch Kalkmilch austreibt und in titrirter Säure auffängt.

Die Zuverlässigkeit dieser Methode kann in manchen Fällen durch den Umstand beeinträchtigt werden, dass das Abdunsten des Ammoniaks aus den mit Kalkmilch versetzten Extracten erst nach 2—3 Tagen ganz vollendet ist; denn es ist möglich, dass während dieser Zeit gewisse organische, stickstoffhaltige Bestandtheile der Extracte sich unter Ammoniak-Bildung zu zersetzen beginnen.

Es würde sich daher empfehlen, alle leicht zersetzbaren stickstoffhaltigen Stoffe so weit als möglich aus den Extracten zu entfernen, ehe man die letzteren für die Ammoniak-Bestimmung verwendet. In Betreff der Eiweissstoffe lässt sich dies durchführen; man kann dieselben durch Bleiessig oder andere Eiweissfällungsmittel beseitigen, ohne befürchten zu müssen, dass gleichzeitig Ammoniak mit niedergeschlagen wird. Dagegen besitzt man kein Fällungsmittel für Asparagin und Glutamin, welche sich häufig in den Pflanzensäften in sehr ansehnlicher Menge vorfinden. Nun wird allerdings das Asparagin in reinen Lösungen durch Kalkmilch nicht in der Kälte zersetzt und für das (noch nicht isolirte) Glutamin lässt sich wohl aus der Analogie mit dem Asparagin das Gleiche annehmen; aber man hat gefunden, dass Asparagin in unreinen Lösungen sich zu-

weilen ziemlich schnell verändert und in asparaginsaures Ammoniak, später in bernsteinsaures Ammoniak, übergeht*) — also in Verbindungen, welche mit Kalkmilch schon in der Kälte Ammoniak entwickeln.

Ein schädlicher Einfluss der genannten Amide auf die Ammoniakbestimmung lässt sich jedoch in einfacher Weise beseitigen.

Bekanntlich zerfällt das Asparagin beim Kochen mit Mineralsäuren rasch und vollständig in Asparaginsäure und Ammoniak. Auf dieses Verhalten gründet sich ja die Methode, welche R. Sachsse**) zur quantitativen Bestimmung des genannten Amids vorgeschlagen hat. Bei Ausführung derselben kocht man den Asparagin enthaltenden Pflanzenextract 1—2 Stunden lang mit H Cl und bestimmt sodann die Stickstoffmenge, welche er beim Schütteln mit bromirter Natronlauge im Azotometer entwickelt. Subtrahirt man von derselben diejenige Quantität Stickstoff, welche ein nicht mit H Cl gekochter Theil des Extracts im Azotometer liefert (welche z. Th. von Ammoniaksalzen, z. Th. aber von organischen Stickstoffverbindungen herrühren kann***), so entspricht der Rest der aus dem Asparagin abgespaltenen Ammoniakmenge, und aus letzterer lässt sich der Asparagingehalt des Extractes berechnen.

In derselben Weise kann man das Glutamin bestimmen, da dasselbe beim Kochen mit H Cl in Ammoniak und Glutaminsäure zerfällt.†)

Mit einer solchen Asparagin- resp. Glutaminbestimmung lässt sich nun leicht eine zuverlässige Bestimmung der Ammoniakmenge, welche in den Extracten ursprünglich vorhanden war, verbinden. Es ist dazu nur erforderlich, dass man in den mit H Cl gekochten Extracten noch den Ammoniakgehalt nach der Schlösing'schen Methode ermittelt. Subtrahirt man von der im Ganzen erhaltenen Ammoniakquantität denjenigen Antheil, welcher vom Zerfall des Asparagins oder des Glutamins herrührt, so entspricht der Rest dem in den Extracten vor der Behandlung mit H Cl vorhanden gewesenen Ammoniak.

---

*) Fehling's Handwörterbuch der Chemie, **1**, 815 f.

) Landwirthsch. Versuchsstationen, **16, 61.

***) Bekanntlich entwickeln manche organische Stickstoffverbindungen beim Zusammenbringen mit bromirter Natronlauge Stickstoff (m vgl. die Angaben von Hüfner, J. f. prakt. Chemie, [N. F.] **3**, 1). Man kann daher die bequeme azotometrische Methode zur Bestimmung des Ammoniakgehaltes von Pflanzenextracten nicht direct verwenden.

†) Ist ein Gemenge von Asparagin und Glutamin vorhanden, so lässt sich die Quantität derselben aus leicht ersichtlichen Gründen aus der entstandenen Ammoniakmenge nicht genau berechnen.

Statt der Schlösing'schen Methode wird man aber auf die mit HCl gekochten Extracte in der Regel auch wohl das schneller zum Ziel führende Verfahren der Destillation mit Kalkmilch anwenden dürfen, ohne befürchten zu müssen, dass man dabei für den Ammoniakgehalt der Extracte zu hohe Zahlen erhält (wenigstens dann, wenn die Extracte zuvor von Eiweissstoffen befreit worden sind). Denn diejenigen Amide, welche durch Erhitzen mit Kalkmilch zersetzt werden (Asparagin, Glutamin etc.), zerfallen ja schon beim Kochen mit HCl, und das dabei entstandene Ammoniak wird besonders bestimmt und in Abzug gebracht; Amidosäuren dagegen, welche beim Erhitzen mit HCl im allgemeinen nicht zersetzt werden, entwickeln auch beim Erhitzen mit Kalkmilch kein Ammoniak.

Es empfiehlt sich, neben einer in dieser Weise durchgeführten Ammoniakbestimmung, auch eine Bestimmung nach der Schlösing'schen Methode in einem, nicht mit HCl gekochten Theile des Extractes zu machen. Ergibt die letztere Bestimmung höhere Zahlen, als die erstere, so würde daraus zu schliessen sein, dass beim mehrtägigen Stehen des mit Kalkmilch versetzten Extracts schon eine Zersetzung der Amide begonnen hat.*)

2. Zum Nachweis des Cholesterins.

Die Trennung des Cholesterins von den eigentlichen Fetten (Glyceriden) bietet bekanntlich keine Schwierigkeit dar. Wenn man ein Gemenge von Cholesterin und Fett mit alkoholischer Kalilauge kocht, die Flüssigkeit eindunstet, den Rückstand mit Wasser anrührt und mit Aether schüttelt, so gehen die bei der Zerlegung des Fetts entstandenen Stoffe (Seifen und Glycerin) in die wässrige Lösung über, während das Cholesterin vom Aether aufgenommen wird und beim Verdunsten desselben in annähernd reinem Zustande zurückbleibt.

Schwieriger ist die Abscheidung des Cholesterins, wenn neben demselben Wachsarten (bei deren Zerlegung Alkohole entstehen, welche gleich dem Cholesterin in Aether, nicht in Wasser löslich sind) oder Substanzen, welche durch Kalilauge nicht verändert werden und sich in Aether lösen,

*) Aus Keimpflanzen-Extracten habe ich bei directer Anwendung der Schlösing'schen Methode (auf die nicht mit HCl gekochten Flüssigkeiten) zuweilen etwas mehr Ammoniak erhalten, als nach dem vorher beschriebenen Verfahren gefunden wurde (m. vgl. Landwirthsch. Jahrbücher, 1877, S. 691).

vorhanden sind. Behandelt man derartige Gemenge *) in der vorher angegebenen Weise, so wird beim Verdunsten der ätherischen Lösung ein Stoffgemisch zurückbleiben, aus welchem man das Cholesterin — falls es in relativ geringer Menge vorhanden ist — durch Umkrystallisiren aus Alkohol in der Regel nicht zur Abscheidung bringen oder wenigstens nicht in reinem Zustande gewinnen kann. Denn wenn auch reines Cholesterin sich in kaltem Alkohol sehr schwer löst und aus der heiss bereiteten alkoholischen Lösung beim Erkalten sehr leicht krystallisirt, so werden doch seine Löslichkeitsverhältnisse und sein sonstiges Verhalten durch die Beimengung anderer Substanzen sehr bedeutend verändert.

Ein sehr gutes Mittel zur Reingewinnung des Cholesterins aus solchen Gemengen besteht darin, dass man dasselbe in die Verbindung mit Benzoesäure (Benzoesäure-Cholesteryl-Aether) überführt, was durch längeres Zusammenschmelzen mit Benzoesäure oder Benzoesäureanhydrid (am besten im zugeschmolzenen Rohre) gelingt. Diese Verbindung ist fast unlöslich in siedendem Alkohol und löst sich auch in kaltem Aether nicht ganz leicht; sie lässt sich also mit Hülfe dieser Lösungsmittel von vielen Beimengungen trennen. Bei langsamer Verdunstung der ätherischen Lösung krystallisirt sie in sehr charakteristischen, rechtwinkligen, dicken, stark glänzenden Tafeln, welche (bei langsamer Ausscheidung) eine nicht unbeträchtliche Grösse erreichen und sich durch mehrmaliges Umkrystallisiren leicht vollständig rein gewinnen lassen. **)

Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge wird die Verbindung unter Rückbildung des Cholesterins schnell zerlegt.

3. Eine Modification des Tollens'schen Fettbestimmungs-Apparats.

B. Tollens hat zur Bestimmung des Fetts (Aetherextracts) in Futterstoffen und ähnlichen Substanzen einen bequemen Apparat empfohlen***), welcher auch in dieser Zeitschrift 14, 82 besprochen und daselbst auf Taf. I. abgebildet ist.

---

*) Solche Gemenge finden sich z. B. in dem Aetherextract aus Rauhfutterstoffen oder anderen vegetabilischen Substanzen vor.

**) Ich habe früher (J. f. prakt. Chemie, [N. F.] 7, 163) gezeigt, dass man durch Ueberführung in diese Verbindung das Cholesterin von einem isomeren Körper trennen kann, welcher neben Cholesterin im Wollfett vorkommt und welchen ich als Isocholesterin bezeichnet habe.

***) Journ. f. Landwirthschaft, 1874, S. 254.

Beim Gebrauch dieses Apparats entsteht leicht eine kleine Unzu-
glichkeit durch den Umstand, dass eine für dampfförmigen und flüssigen
her vollkommen dichte Verbindung der beiden engen, an C und an B
l. die Fig. 1 auf Taf. I. des Bandes 14 dieser Zeitschrift) angeblasenen
sröhren sich nur durch einen tadellosen Kork mit Sicherheit herstellen
st. Hat der Kork Fehlstellen, so erfolgt während der Destillation ein
sfliessen von Aether an der Verbindungsstelle. Man kann in Folge
von einen Verlust an Fett haben, weil der in das enge an B ange-
molzene Rohr hineindestillirende Aether in der Regel Theile der äthe-
chen Fettlösung, welche aus C abfiltrirt und an den Wandungen von
herabläuft, mit sich in die Höhe reisst. Auch siedet der Aether häufig
sweise, wenn in den genannten angeschmolzenen engen Röhren, sowie
unteren Theile von C flüssiger Aether sich angesammelt hat und die
aufsteigenden Aetherdämpfe also einen Flüssigkeitsdruck zu über-
winden haben.

ig. 9.

Es empfiehlt sich daher, die angeschmolzenen engen Glas-
röhren ganz fortzulassen und statt derselben im oberen Theile
des Rohrs C, unterhalb des Korks D und oberhalb der zu extra-
hirenden Substanz, eine seitliche Oeffnung (oder auch mehrere
solche Oeffnungen) anzubringen, durch welche die Aetherdämpfe
aus B in den oberen Theil von C gelangen können, ohne dass
sie die zu extrahirende Substanz zu passiren brauchen.*) Fig. 9
zeigt den so vereinfachten Apparat (mit Weglassung derjenigen
Theile, welche keiner Veränderung bedürfen).

Zur Kalibestimmung.

Von

Dr. Ulex.

Durch den Stassfurter Kalisalzhandel sind Kalibestimmungen im Chlor-
alium und in den Düngesalzen an der Tagesordnung. Bei hochgradigen
hlorkaliumproben von 95—98 % erhält man in gewöhnlicher Weise
nittelst Platinchlorids ganz gut übereinstimmende und annähernd richtige
esultate. In eben dem Maasse aber, als die fremden Salze, meistens

*) Einer der Praktikanten meines Laboratoriums, Herr M. v. Rampach,
elcher den Tollens'schen Apparat zu Fettbestimmungen in Futterstoffen be-
utzte, hatte zuerst den Gedanken, die oben beschriebene Veränderung an dem-
elben anzubringen.

Kochsalz mit sehr wenig Chlormagnesium und schwefelsaurem Kalk, im Chlorkalium zunehmen, nimmt die Uebereinstimmung im Analysenbefund ab und der Chlorkaliumgehalt kommt um 1—2 % dadurch zu hoch aus, dass das Natriumplatinchlorid nicht selten zu trocken geworden ist und nicht völlig vom Alkohol ausgewaschen wird. Diesen Fehler kann man vermeiden und grössere Uebereinstimmung mit dem wirklichen Kaligehalt erreichen, wenn man der Lösung des Chlorkaliums, ausser dem Platinchlorid, noch etwas Glycerin zusetzt. Man kann auf 25 cc Chlorkaliumlösung, welche 0,5 g Chlorkalium enthält, 5 cc einer 20 % Glycerinlösung und 10 cc einer Platinchloridlösung von 1,1 spec. Gew. setzen und im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz eindampfen. Der Zusatz von Glycerin hat die Vortheile, dass die Salzlösung nicht zu trocken wird, dass das Kaliumplatinchlorid sich in lauter grösseren Krystallen, ohne jede pulverige Beimischung, abscheidet und dass diese Krystalle sich ungemein leicht und mit halb soviel Alkohol abwaschen lassen, als wenn man kein Glycerin angewandt hätte.

Um das Kali in Düngesalzen und im Kainit zu bestimmen, in denen es bald in höherem bald in geringerem Maasse mit Schwefelsäure verbunden ist und die in der Regel im Mittel 25 % schwefelsaures Kali enthalten, fällt man die Schwefelsäure mittelst Chlorbaryumlösung aus, nimmt vom Filtrat so viel, als 1 g Salz entspricht, fügt dann, wie beim Chlorkalium, Platin- und Glycerinlösung hinzu und dampft bis zur Syrupconsistenz ein. Nach dem Erkalten verdünnt man die Masse mit 1,5—2 cc Wasser, fügt dann Alkohol hinzu und wascht mit diesem aus. Auch hier erhält man in dieser Weise schöne Krystalle, die durch den Wasserzusatz nicht merklich gelöst werden. — Bei Chlorkalium mit einem Gehalte von 90 und mehr Procenten bedarf es nur eines Zusatzes von 1—2 cc Glycerinlösung. — Eine Zersetzung der Platinlösung durch das Glycerin findet bei einiger Aufmerksamkeit nicht statt; sie tritt erst ein, wenn die eingetrocknete Salzmasse längere Zeit dem Dampfbade ausgesetzt bleibt.

Von den alkoholischen Waschwassern wird der Alkohol zur Wiederbenutzung abdestillirt. Hat sich hinreichend Kaliumplatinchlorid und Destillationsrückstand angesammelt, so vereinigt man beide, setzt Aetznatron hinzu und erhitzt zum Sieden, wobei das Platin unter Aufschäumen zu schwarzem Platinmohr reducirt wird. Ausgewaschen, auf einem Filter gesammelt, getrocknet und geglüht, wird das Metall noch mit Salzsäure ausgekocht und dann das so gereinigte Platin zur Bereitung von Platinchlorid benutzt.

Wasserluftpumpe.

Von

Th. Schorer.

(Hierzu Fig. 1—3 auf Taf. III.)

Bereits im Jahre 1873 wurde dieser kleine von mir construirte Apparat auf der Naturforscherversammlung in Wiesbaden durch Herrn Professor Himly in der chemischen und physikalischen Section vorgezeigt und erläutert. Der von vielen Seiten an mich ergangenen Aufforderung über diese Wasserluftpumpe etwas zu veröffentlichen, leiste ich jetzt gern Folge, nachdem sich dieselbe überall bewährt hat, wo sie in Thätigkeit war.

Die Mittheilungen von C. Christiansen in Poggendorff's Annalen (146, 155) über eine neue Wasserluftpumpe führten mich, nachdem ich die Zerbrechlichkeit und das unregelmässige Functioniren dieses Apparats durch eigne Versuche erfahren hatte, nach vielen mühevollen Experimenten zur Construction einer auf demselben Principe beruhenden, ebenso einfachen als soliden und stark wirkenden Luftpumpe.

Der ganze Apparat (Fig. 1 auf Taf. III zeigt die Pumpe in natürlicher Grösse im Durchschnitte) ist aus Messingguss hergestellt. Durch das Rohr a, dessen Ende in die Wasserleitung eingelöthet oder durch starkes Gummirohr mit derselben verbunden werden kann, fliesst das Wasser in der Richtung der Pfeile in den Konus b und von da ins Freie. Von oben wird mittelst Schraubengewindes e e ein Rohr c c eingeführt, welches durch ein dickwandiges Gummirohr mit den zu evacuirenden Gefässen in Verbindung steht. Die nöthige Dichtung oberhalb der Schraube e e wird durch eine Stopfbüchse d d hergestellt.

Von der grössten Wichtigkeit ist es, dass sich das Rohr c in der richtigen Lage zum Konus b befindet. Um diesen richtigen Stand immer leicht wieder zu finden wird der kleine Stab f Fig. 2 auf Taf. III bis zu seinem Handgriff von unten in den Konus b geführt und nun das Rohr c so lange hineingeschoben bis die Spitze desselben auf den Stab trifft.

Folgendes sind die Resultate, welche ich mit der Pumpe erhielt. Zwischen der Wasserleitung g (Fig. 3 auf Taf. III) und der Luftpumpe A wurde ein Federmanometer h eingeschaltet und der Wasserdruck im Rohr a durch Zudrehen des Hahnes i in der Weise regulirt, dass das Manometer constant $^1/_2$ Atmosphäre anzeigte. Von der Pumpe führte eine Zweigleitung

zum abgekürzten Barometer k; ein anderer Zweig nach dem Luftpumpenteller n n mit der Glocke l. Wurde der Zwischenhahn m zugemacht, also nur die Verbindung mit dem Barometer hergestellt, so sank das Quecksilber momentan auf 4 cm. Nach dem Oeffnen des Hahnes m wurde die Glocke l von 2,6 l Inhalt in 2 Minuten bis auf 6 Centimeter leer gepumpt. Nachdem der Wasserhahn i nunmehr ganz aufgemacht worden war und dadurch das Federmanometer constant 1 Atmosphäre Wasserdruck in der Pumpe anzeigte, wurde die Glocke in weiteren 5 Minuten bis auf 14 mm Quecksilbersäule evacuirt.

Beachtenswerth ist übrigens der Umstand, dass mit $^1/_2$ Atmosphäre Wasserdruck ein Vacuum von 730 mm, also fast eine Luftleere, hergestellt werden kann. Mit $^1/_4$ Atmosphäre Wasserdruck, erzielt durch weiteres Zudrehen des Hahnes i, wurde das Quecksilber 500 bis 600 mm hoch gehoben. Bei $^1/_8$ Atmosphäre stieg dasselbe noch 330 bis 400 mm.

Während meiner Versuche betrug die Temperatur des Wassers + 9° C. Die Spannkraft der Wasserdämpfe bei derselben beträgt nach Magnus 8,5 mm. Es ergibt sich also, dass die Pumpe unter Anwendung von einer Atmosphäre Wasserdruck nur um 5,5 mm Quecksilbersäule unter der grösstmöglichsten Luftverdünnung zurückbleibt. Der Wasserconsum betrug pro Minute

bei	1 Atmosphäre	Druck	20	l
«	$^1/_2$ «	«	16,5	«
«	$^1/_4$ «	«	11	«
«	$^1/_8$ «	«	9,4	«

Schliesslich möchte ich noch empfehlen, die Wasserleitungsröhren und den Hahn dazu nicht zu eng zu wählen, um die ganze lebendige Kraft des Wassers auf den Konus b der Pumpe zu concentriren. Bei zu engen Röhren entsteht beträchtlicher Druckverlust.*)

*) Um die Anschaffung eines wirklich gut wirkenden Apparates zu ermöglichen, habe ich die Justirung selbst übernommen. Die Apparate können unter der Adresse: Th. Schorer, Johannisstrasse, Lübeck, von mir bezogen werden.

Ueber Aufbewahrung von Chromsäure.

Von

A. Gawalovski, Brünn (vorm. Prag).

Wohl manchem Experimentator wird die hygroskopische Eigenschaft r Chromsäure, trotz sorgfältiger Aufbewahrung, Anlass zu Unannehm-hkeiten gegeben haben.

Wird dieselbe noch so gut in Flaschen verschlossen, so zieht sie asser an und zerfliesst, meist den Glasstöpsel mit theilweise reducirter ure so fest verlegend, dass bei älterem Präparat derselbe, selbst unter ıwendung von Wärme, wobei noch weitere Reduction eintritt, nicht hr zu öffnen ist.

Arbeiten über Zuckerveraschungen mittelst Chromsäure und die hier-i auftretenden Producte brachten mich in die unangenehme Lage, oft d viel mit Chromsäure manipuliren zu müssen, und machte sich mir en angeführter Uebelstand in recht unangenehmer Weise bemerkbar.

Eine einfache Anordnung, wie selbe jedermann zusammenstellen kann, ıthob mich für die Folge dieser Unannehmlichkeit, und theile ich diese rt von Aufbewahrung für feste Chromsäure hier kurz mit, lasse aber ie Darstellungsweise der Chromsäure, wie ich solche in meinem Labora-ɔrium ausführe, vorangehen.

Eine heiss gesättigte Lösung von rothem chromsaurem Kali versetze ich mit Schwefelsäure, unter Beobachtung der üblichen Vorsicht, sammle den nach einer Stunde in einer geschlossenen Flasche ausgeschiedenen Chromsäurebrei auf einem Trichter, von welchem der Rohransatz abgeschnitten ist, und welcher wieder in einen anderen vollständigen Tichter eingesetzt ist (siehe Fig. 10).

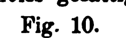
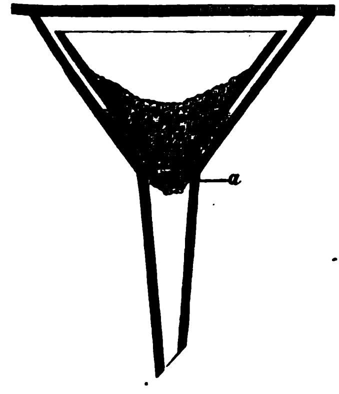


Fig. 10.



Zwischen beiden bei a befindet sich eine Schicht Glaswolle. Den Aussentrichter schliesst eine mattgeschliffene Platte. Sobald die Chromsäure sich gänzlich in dem Innentrichter gesetzt hat, hebe ich die Glasplatte ab, lasse die Mutterlauge abfliessen, decke mit einer Spur Wasser, löse die Krystalle von CrO_3 in der gleichen

Menge einer gesättigten Lösung von KO, $2 CrO_3$, fälle wieder mit Schwefelsäure nnd behandle wie anfangs.

Diesen zweiten Chromsäurebrei hebe ich nun mitsammt dem kleineren Trichter heraus, entferne etwa vorhandene Glaswollefasern und setze über 12 Stunden in einen Exsiccator. Der grösste Theil der Feuchtigkeit tropft in das unter dem Trichter angebrachte Bechergläschen, während die Chromsäure auf dem Trichter bleibt (s. Fig. 11).

Fig. 11.

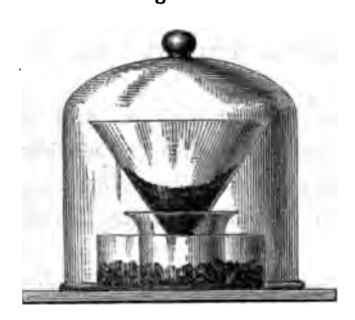


Fig. 12.



Die breiige, auf einem Backstein abgetrocknete Chromsäure löse ich in wenig Wasser, setze etwas chromsauren Baryt zu, filtrire durch Glaswolle und dampfe bei gelindem Feuer bis zur reichlichen Krystallisation ab.

Nachdem die Mutterlauge abgegossen worden, bringe ich die Chromsäurekrystalle in ein Chlorcalciumrohr, welches, wie aus Fig. 12 ersichtlich circa 2 cm über der Bauchung A, abgeschnitten ist; die Kugel B ist unten zugeschmolzen. Das Röhrchen überstülpe ich (Fig. 13) mit einem kurzen Eprouvettchen C, stelle das ganze Apparatchen in eine Pulverflasche, welche zu $^1/_4$ mit Chlorcalcium gefüllt ist, setze einen Korkstöpsel auf und vergiesse mit Paraffin.

Fig. 13.



Der Rest von Flüssigkeit sammelt sich bald in der Kugel B, die Chromsäure dagegen bleibt als trockene Masse durch das Chlorcalcium gegen Feuchtigkeit geschützt in A.

Ich habe derartig aufbewahrte Säure nach $^1/_2$ Jahr verwendet, und dieselbe so gut, wie eine eben auf Backsteinen getrocknete, gefunden.

Schliesslich mache ich noch auf eine Erscheinung aufmerksam, die mir bei schwefelsäurefreier Chromsäure aufgefallen ist.

Wird eine concentrirte Lösung derselben, ca. 2—3 cc, mit 4—5 cc Spiritus rect. zusammengebracht, und zwar derart, dass man letzteren in die Säure giesst, so tritt nur äusserst geringe Reduction und Aldehydbildung ein, gleichzeitig bemerkt man unmerkliche Bildung öldicker, grüner Tropfen am Boden des Schälchens.

Ein Tropfen Schwefelsäure aber zugesetzt, bewirkt unter heftigem Aufbrodeln, sofortige Bildung von Aldehyd und gänzliche Reduction der Chromsäure. Gleichzeitig setzen sich sofort am Boden des Schälchens Krystalle von blauer und grüner Farbe ab, die durch weiteren Zusatz von Alkohol bedeutend vermehrt und gänzlich grün werden, während der Alkohol sich gleichfalls grün färbt.

Diese Eigenschaft concentrirter, flüssiger Chromsäure ist meines Wissens in mir vorliegenden Werken noch nicht erwähnt worden.

Ich mache auf den Umstand aufmerksam, dass die Chromsäure ganz frei von Schwefelsäure sein muss; ist dies nicht der Fall, so tritt gleich bedeutende Reduction der Chromsäure ein.

Anwendung des Kipp'schen Apparates zur Entwickelung von Chlorgas.

Von

Dr. L. L. de Koninck.

Bei Untersuchungen über Anwesenheit von Schlacke in Bessemerstahl, welche ich mit Herrn Ingenieur Ghilain nach der Schlösing'schen Methode gemacht habe, ist uns ein regulirbarer Strom von Chlor nöthig gewesen.

Zu dem Zwecke haben wir versucht den Kipp'schen Apparat zu gebrauchen, was wirklich sehr gut gelang. Es ist nur nöthig, den Apparat fast bis zu der Tubulatur in ein auf einem Dreifuss ruhendes Wasserbad zu stellen. Der Apparat wird mit Braunstein in möglichst grossen Stücken und mit verdünnter Salzsäure beschickt.

Wegen der Porosität des Manganhyperoxydes bleibt verhältnissmässig viel Salzsäure an demselben hängen, wenn beim Schliessen des Hahns die saure Lauge zurücksteigt; deshalb ist die nachherige Chlorentwickelung noch stark. Es ist also nöthig, entweder die obere Kugel des

Kipp'schen Apparates sehr gross zu wählen, oder dieselbe durch Anfügung einer Pipette zu vervollständigen.

Die zahlreichen Fälle, in welchen ein regulirbarer Chlorstrom wünschenswerth erscheint, sowohl bei Untersuchungen als bei Darstellung von Präparaten und bei analytischen Arbeiten, lassen mich hoffen, dass diese kleine Mittheilung doch Manchem von Nutzen sein wird.

Lüttich, Universitäts-Laboratorium, Juni 1877.

Lösung geglühten Eisenoxyds.

(Briefliche Mittheilung.)

Von

Professor Dr. A. Classen.

Zur Ueberführung von unlöslichem Eisenoxyd in lösliches Oxyd schmilzt man dasselbe bekanntlich mit Kaliumhydrosulfat, eine Operation, welche unter Umständen etwas langwierig ist und nicht immer zum Ziele führt. Unlösliches Eisenoxyd wird nun leicht in Chlorwasserstoffsäure löslich, wenn man dasselbe vorher durch längeres Digeriren oder durch Kochen mit verdünnter Kalilauge in Hydroxyd überführt. Die Ueberführung in Hydroxyd lässt sich leicht daran erkennen, dass der ursprünglich schwere, pulverige Körper ein flockiges Ansehen gewinnt. Man giesst dann die Kalilauge ab und erwärmt den Rückstand mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure. Die vollständige Lösung erfolgt in wenigen Minuten. Dieses Verfahren habe ich wiederholt mit Erfolg bei heftig über dem Gebläse geglühtem Eisenoxyd und Rotheisenstein, ferner bei dem natürlich vorkommenden strahligen Rotheisenstein und bei Franklinit angewandt. Eine vorherige Behandlung dieser Mineralien mit Kalilauge scheint mir sehr zweckmässig.

Geglühtes Eisenoxyd muss natürlich vorher im Achatmörser wieder zerrieben werden.

Aachen, den 13. December 1877.

Neue Chamaeleon-Bürette.

(Briefliche Mittheilung.)

Von

Dr. Kleinert,
Oberlehrer an der Realschule I. Ordnung zu Bromberg.

(Mit Fig. 4—6 auf Taf. III.)

Seit längerer Zeit bediene ich mich einer Chamaeleon-Bürette von folgender Beschaffenheit.

Die Bürette (siehe Fig. 4 auf Taf. III) fasst fünfzig, sechzig oder mehr in $^1/_{10}$ getheilte Cubikcentimeter, ist an ihrem oberen Ende zu einer Röhre verlängert und die Verlängerung (a) hakenförmig umgebogen. Der untere Theil ist wie an den Mohr'schen Büretten geformt, die Spitze aber mehr ausgezogen, so dass aus der Oeffnung sehr kleine Tropfen heraus fliessen können. Der dickere Theil (c) der Spitze ist in seinem ganzen Umfange rauh gemacht, sehr schwach konisch, fast cylindrisch geformt, und kann durch ein aufgeschliffenes cylindrisches oder schwach birnenförmiges Röhrchen (b) luftdicht verschlossen werden (siehe Fig. 5 auf Taf. III).

Die Bürette wird durch zwei verschiebbare Arme (e und f) an einem starken, in ein oben weiss lackirtes Brett oder einen Rahmen mit Porzellanplatte eingelassenen Ständer (g g) getragen.

Seitlich an demselben Ständer wird durch zwei kleine, ebenfalls mittelst Stellschrauben verschiebbare Arme (h h) ein Glasrohr mit Glashahn (i) gehalten, an dessen oberem Ende eine weitere Röhre (k) angeschmolzen ist, gefüllt mit einem Salzgemenge zur Absorption der Kohlensäure, während über das andere Ende ein Gummischlauch (l) geschoben ist, der mit einem kurzen Glasrohre (m) schliesst.

Der Wirbel des Hahnes ist der Länge nach von einem Metallstift durchzogen, der sich nach unten in einen etwas stärkeren Griff (n) von 6—8 cm Länge fortsetzt. Die Verbindung des oberen Rohres (k) mit der Bürrette (bei a) wird ebenfalls durch einen Gummischlauch bewerkstelligt, der etwas länger sein muss, als die Entfernung von a bis k, damit er beim Hochstellen der Bürette ausreicht.

Zur Füllung der Bürette bringt man, nachdem das schliessende Gläschen (b) entfernt ist, ein Becherglas mit der Chamaeleonlösung so darunter, dass die Spitze der Bürette in die Flüssigkeit taucht, öffnet den Hahn (i) und saugt durch das Glasrohr (m) beliebig hoch in die Bürette, schliesst den Hahn (i), wischt die Spitze mit Fliesspapier sauber ab und bringt die zu titrirende Flüssigkeit unter die Bürette. Die Länge des

Hebels (n) gestattet eine solche Stellung des Hahnes, dass einzelne Tropfen in beliebig langen Zwischenräumen herausfliessen, was insbesondere bequem ist, wenn die Flüssigkeit vor weiterem Zusatz der Chamaeleonlösung umgerührt werden muss.

Soll die zu titrirende Flüssigkeit zugleich erwärmt oder gekocht werden, so schiebt man den unteren Arm (e) so weit in die Höhe, als nöthig ist; die Arme e und f müssen jedenfalls auch eine angemessene Länge haben, damit Dreifuss nebst Lampe und Becherglas oder Kochflasche bequem unter die Bürette gebracht werden können.

Nach dem Gebrauche schiebt man das Glasröhrchen (b) wieder über die Spitze.

Wer gern so arbeitet, dass er bei Bewegung des Hebels (n) die Hand auf das Brett oder die Porzellanplatte legt, der kann den Hahn i tiefer rücken; wer aber nur den Unterarm in der Nähe des Ellenbogengelenkes stützen will, der mag die aus der Zeichnung zu ersehende Anordnung beibehalten; wer endlich die jedesmalige Stellung des Hahnes für das Herausfliessen einer bestimmten Zahl von Tropfen in einer ganz bestimmten Zeit ein für allemal im Voraus wissen will, bringe an dem unteren, seitlichen Arme (h) mittelst einer kleinen Schraube einen mit Papier überzogenen und mit einer Kreistheilung versehenen Blechstreifen an, am unteren Theile des Hebels (n) aber einen feinen Stahlstift, welcher beim Bewegen des Hebels über der Theilung hinläuft (siehe Fig. 6 auf Taf. III). Die Höhe der Flüssigkeitssäule in der Bürette ist allerdings nicht ohne Einfluss auf die Geschwindigkeit des Ausfliessens; allein, wo es sich um die Beendigung einer Reaction handelt, werden nur noch wenige Tropfen aus der Bürette zu entlassen sein, und während dieser Zeit ist die Druckveränderung der Flüssigkeitssäule nur unbedeutend.

Dass die Bürette nicht nur für Chamaeleon- sondern für jede andere Lösung zu gebrauchen ist, versteht sich wohl von selbst; ganz besondere Vortheile bietet sie für den Fall, dass siedende Flüssigkeiten abtitrirt werden sollen, indem keine Hand den heissen Dämpfen ausgesetzt ist.

Bis jetzt ist es mir noch nicht gelungen einen Hahn zu bekommen, dessen Konus-Durchbohrung die Form eines feinen, horizontal durch den Konus laufenden Schlitzes hätte, ich bin aber der Meinung, dass eine solche Oeffnung die Handhabung der Bürette noch bedeutend sichern und erleichtern würde.*)

*) Die Herren Warmbrunn, Quilitz & Cie. in Berlin liefern die Bürette.

Zur Antimonbestimmung.

(Briefliche Mittheilung.)

Von

Franz Becker.

In letzter Zeit wurde ich öfters veranlasst, Antimonerze auf ihren Antimongehalt in kürzester Zeit zu untersuchen. Der bekannte Weg, das Erz mit Salpetersalzsäure zu lösen, die Lösung mit Schwefelammonium zu digeriren, das Filtrat mit Salzsäure zu zersetzen etc., währte mir zu lange; ich schlug daher mit bestem Erfolg folgenden Gang der Analyse ein:

1 Theil Erz wurde mit 3 Theilen kohlensaurem Natronkali und 3 Theilen Schwefel gemischt, im Porzellantiegel geschmolzen, die Schmelze mit heissem Wasser ausgezogen, das Filtrat mit Salzsäure zersetzt und das ausgeschiedene Schwefelantimon auf bekannte Art in Antimonoxydantimoniat übergeführt und als solches gewogen.

Die ausgelaugte Schmelze enthielt keine nachweisbare Spur Antimon mehr; diese Bestimmungsweise ermöglicht demnach in wenigen Stunden mit genügender Genauigkeit eine Bestimmung des Antimons in seinen Erzen vorzunehmen.

Bei der Ausführung dieser Untersuchungen wurde ich von meinem Assistenten Herrn Theodor Malsch unterstützt.

Zur Aufsuchung des Morphins.

(Briefliche Mittheilung.)

Von

Dr. Eugen Buri.

Bei der Aufsuchung der Alkaloide nach dem Stas-Otto'schen Verfahren dient bekanntlich Amylalkohol zum Ausschütteln des Morphins. Verdampft man den abgehobenen Amylalkohol im Wasserbade, wie das gewöhnlich geschieht, so erhält man das Morphin als amorphen Rückstand, gemengt mit den in den Amylalkohol übergegangenen Verunreinigungen. Es ist aber leicht, das Morphin in gut ausgebildeten Krystallen zu erhalten. Statt den Amylalkohol im Wasserbade zu verjagen, lässt man denselben in einem Uhrglase bei gewöhnlicher Temperatur

freiwillig verdunsten. Auf diese Weise erhält man das Morphin in gut ausgebildeten Krystallen. Ist die Menge des Amylalkohols zu beträchtlich, so verdampft man zunächst im Wasserbade zur Trockne, behandelt den Rückstand mit wenig (1—2 cc) angesäuertem Wasser, giesst vom Ungelösten ab, übersättigt mit Ammon und schüttelt nun von neuem mit wenig Amylalkohol (2—3 cc) aus. Lässt man den abgehobenen Amylalkohol, wie angegeben, freiwillig im Uhrglase verdunsten, was allerdings 1—2 Tage dauert, so erhält man vollkommen ausgebildete, sehr reine Krystalle von Morphin, welche alle Reactionen ausgezeichnet geben. Die noch vorhandenen Verunreinigungen befinden sich zum grössten Theile als amorpher Ring am Rande des Uhrglases. Der Versuch gelingt mit äusserst geringen Mengen des Alkaloides.

Das freiwillige Verdunsten der Amylalkohollösung liefert weit sicherer das Morphin in Krystallen, als die von Dragendorff*) angegebenen Methoden.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

H. Fresenius.

Gasanalyse. In dieser Zeitschrift **16**, 216 berichtete ich über Clemens Winkler's Anleitung zur chemischen Untersuchung der Industriegase und zwar über die erste Abtheilung, welche die qualitative Gasanalyse umfasst. Seitdem hat Winkler**) den ersten Abschnitt der zweiten Abtheilung veröffentlicht und darin die bei quantitativen Gasanalysen in Betracht kommenden Operationen, Apparate und Geräthschaften

*) Beiträge zur gerichtlichen Chemie einzelner organischer Gifte. Petersburg 1872, S. 126.

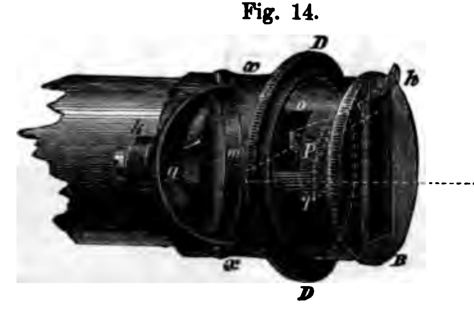
**) Anleitung zur chemischen Untersuchung der Industriegase von Dr. Clemens Winkler, Bergrath, Professor der Chemie an der K. S Bergakademie Freiberg. Zweite Abtheilung: Quantitative Analyse. Erste Lieferung. (Erster Abschnitt: Operationen, Apparate und Geräthschaften.) Mit 85 in den Text eingedruckten Holzschnitten und einer lithographirten Tafel. Freiberg, J. G. Engelhardt'sche Buchhandlung (M. Isensee) 1877.

in ausführlicher Weise abgehandelt. Ohne auf den reichen Inhalt näher einzugehen, kann ich hier nur auf diese Fortsetzung des wichtigen Werkes aufmerksam machen.

Einen Universalapparat zu spectralanalytischen Beobachtungen hat Hermann W. Vogel*) angegeben. Den optischen Theil bildet ein Taschenspectroskop mit Spiegelvorrichtung, welches sowohl bei Flammen- als auch bei Absorptionsbeobachtungen ausreicht, wenn es nur auf Erkennung der Körper, weniger auf genaue Linienbestimmung ankommt. Um die Anwendung dieses Spectroskopes für die verschiedenen Zwecke möglichst handlich zu machen, construirte der Verfasser das dazugehörige Universalstativ.**)

Fig. 14 stellt das Spaltende des Taschenspectroskops dar. B ist eine abnehmbare Metallkappe mit einer rechteckigen Oeffnung, durch

Fig. 14.



welche direct Licht auf den Spalt T fällt. Ausserdem enthält die Kappe noch eine seitliche Oeffnung O, durch welche das von dem, in dem Bügel g sitzenden, kleinen drehbaren Spiegel m reflectirte Licht auf das Spiegelprisma P fällt, um von diesem in den oberen Theil des Spalts geworfen zu werden. Man erhält so zwei Spectra übereinander, das eine direct zur Beobachtung, das andere zur Vergleichung.

Der Spiegel m mit seinem Bügel g sitzt an einem um die Axe des Instruments drehbaren Metallring x, so dass er ganz bei Seite gedreht werden kann, wie in Fig. 15. Der drehbare Ring D (Fig. 14) dient zur Veränderung der Spaltweite. Das Prisma P sitzt an einem kleinen Hebel h, so dass es auf Erforderniss seitwärts gebracht und der ganze Spalt frei gemacht werden kann.

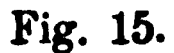
*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **10**, 1428. Vom Verf. eingesandt.

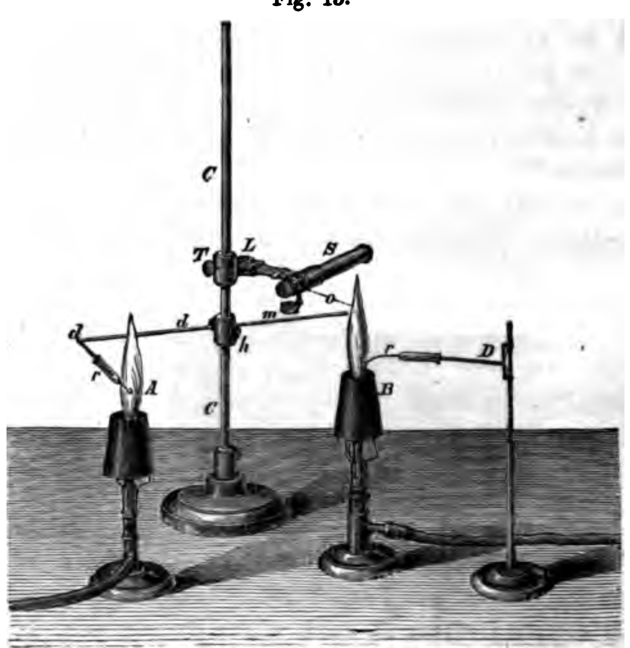
**) Der ganze Apparat mit allem Zubehör wird von der Firma Schmidt & Haensch in Berlin zum Preise von 80 Mark geliefert.



Das Universalstativ ist in Fig. 15, 16 und 17 abgebildet.

Fig. 15 zeigt das Instrument in Anwendung zur Beobachtung von Flammen. Das Taschenspectroskop S ist in eine Klemme L gespannt, die um eine horizontale Axe drehbar ist und an dem Ringe T sitzt, der sich an der Säule C hoch und niedrig stellen lässt.


Fig. 15.



Ein zweiter stellbarer Ring h trägt einen verschiebbaren, langen, rechtwinklig gebogenen Draht d d, auf den man das Glasröhrchen mit eingeschmolzenem Platindraht r steckt, welcher die Probe trägt, die man in der Beobachtungsflamme A erhitzen will.

Zur Bestimmung der in der Flamme A erscheinenden Linien benutzt man eine Vergleichungsflamme B. Man stellt diese Vergleichungsflamme so auf, dass sie gegenüber der kleinen Oeffnung O (Fig. 14) steht,*) hinter welcher sich das Spiegelprisma P (Fig. 14) befindet. Statt einer Vergleichungsflamme kann man auch das Sonnenspectrum zur Vergleichung benutzen. Man stellt das Instrument so auf, dass durch die Oeffnung O

*) Den gewöhnlich vor der Oeffnung O stehenden Spiegel m (Fig. 14) dreht man zu diesem Zwecke seitwärts.

Tageslicht fällt, dessen Linien eine Lagenbestimmung der Flammenlinien und daraus mit Hülfe der Bunsen'schen Tafeln eine Erkennung des sie erzeugenden Stoffes gestatten.

Fig. 16 zeigt das Instrument in Anwendung für Absorptionsanalysen. Auf dem Draht d steckt ein Spiegel Q, der Himmelslicht in das horizontal stehende Spectroskop S wirft. Die zu beobachtenden Flüssigkeiten befinden sich in den Reagensröhren R' und R", die durch federnde, stellbare Klemmen H' und H" gehalten werden. Die zu untersuchende Flüssigkeit bringt man unmittelbar vor den Spalt des Spectroskopes, die damit zu

Fig. 16.

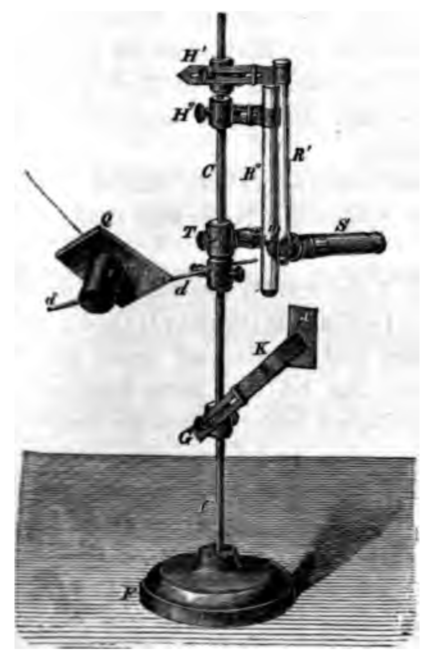
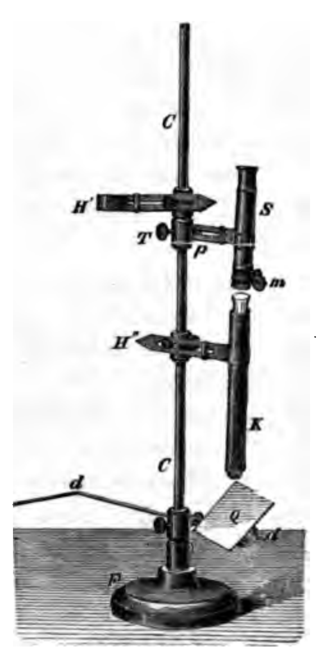


Fig. 17.



vergleichende Flüssigkeit vor den Spiegel m. Behufs Beobachtung mit Lampenlicht vertauscht man den Spiegel Q mit einem Schnittbrenner, der mittelst Oese auf den Draht d aufgesteckt werden kann.

Will man gefärbte Gläser auf ihre Absorption untersuchen, so klemmt man diese mit besonderer Klemme K (Fig. 16) ein, die um G drehbar ist und der sich jede beliebige Lage geben lässt. Wer freie Aussicht hat, kann das Spectroskop direct auf den Himmel richten und bedarf des Spiegels Q nicht.

Will man lange Flüssigkeitsschichten untersuchen, wie es öfter bei sehr verdünnten Lösungen nöthig ist, so füllt man diese in ein Reagensglas K (Fig. 17), umwickelt es mit Papier (um Nebenlicht abzuhalten), klemmt es senkrecht ein und stellt das Spectroskop S durch Drehung um die Axe L (Fig. 15) ebenfalls senkrecht.

Der an dem Draht d steckende Spiegel Q (Fig. 17) wirft dann Licht durch die Röhre mit der Flüssigkeit in das Spectroskop; der seitwärts stehende kleine Spiegel m am Spectroskop gibt von dem directen von Q gespiegelten Licht ein Vergleichungsspectrum.

Zur Beobachtung von Funkenspectren stellt man das Spectroskop horizontal, bringt einen Halter H' (Fig. 17) oberhalb, einen anderen H'' unterhalb desselben an und spannt den im Kork sitzenden positiven Pol eines Entladers*) in den oberen, den ebenfalls durch Kork isolirten negativen in den unteren Halter, so dass die Funken unmittelbar vor dem Spalt des Spectroskops überschlagen.

Dass man in gleicher Weise auch Geissler'sche Röhren in die Halter H' H'' spannen und mit dem Spectroskop beobachten kann, versteht sich von selbst.

Ein neues Saccharometer hat L. Laurent**) construirt. Während bei den Saccharometern von Soleil und Mitscherlich die beiden verschieden gefärbten Hälften des Gesichtsfeldes auf genau gleiche Färbung gebracht werden müssen, hat man bei dem neuen Instrumente eine genaue Uebereinstimmung der Helligkeit beider Hälften des Gesichtsfeldes, von denen die eine hell die andere dunkel erscheint, herbeizuführen. Dieses letztere ist leichter und sicherer zu erreichen als ersteres und wird weniger durch die Beschaffenheit der Augen des Beobachters und die Färbung der zu prüfenden Zuckerlösung beeinflusst, so dass sich mit dem neuen Apparat angenehmer und sicherer polarisiren lässt. Ob das Laurent'sche Saccharometer in dieser Hinsicht auch dem Wild'schen Polaristrobometer,***) bei welchem bekanntlich das Verschwinden farbiger Streifen maassgebend ist, vorzuziehen sein wird, muss die Erfahrung lehren.

Die Fig. 1—7 auf Taf. IV veranschaulichen die Einrichtung des Laurent'schen Saccharometers. Fig. 1 stellt das Instrument im senkrechten

*) Sehr geeignet ist der von Vogel construirte Entlader, vergl. dessen Handbuch der praktischen Spectralanalyse, Nördlingen 1877, p. 136.

**) Dingler's polyt. Journ. 223, 608.

***) Vergl. diese Zeitschrift 3, 226, 498 und 9, 272.

Längsdurchschnitte dar. Die Lage der Röhre C, welche die zu untersuchende Lösung enthält, ist durch punktirte Linien angedeutet. Fig. 2 ist die obere Ansicht des Apparates mit sämmtlichen in ihren Gestellen gelagerten Versuchsröhren. Fig. 3 gibt einen Verticaldurchschnitt des Brenners, dessen Flamme ein homogengelbes Licht liefert. Fig. 4 ist die vordere Ansicht des für Laboratoriumszwecke bestimmten mit zwei Theilungen versehenen Kreises, Fig. 5 die vordere Ansicht des für die Zwecke der Zuckerfabriken und Raffinerien bestimmten mit einer einzigen Theilung versehenen Kreises. Fig. 6 und 7 geben die Seiten- und Vorderansicht der Polarisatorarme mit den Röhren, an denen sie befestigt sind.

Das optische Instrument (Fig. 1 und 2) wird von der Säule A getragen und liegt in zwei Hülsen, welche an den Enden einer Alhidade A′ befestigt sind; letztere ist in einer horizontalen und verticalen Ebene drehbar. Eine zweite Säule B trägt den Brenner. C sind 4 zu den Versuchen bestimmte Röhren, von denen die dickste mit einem Ansatz zum Nachfüllen versehen ist. Sie ruhen in Lagern auf der Fussplatte D D des Apparates, um beim Gebrauch in die durch punktirte Linien in Fig. 1 angedeutete Lage gebracht zu werden.

Der Brenner E, dessen nähere Beschreibung weiter unten folgt, hat eine Einrichtung, welche die Intensität der Flamme bedeutend zu erhöhen gestattet. Das in der vorderen Röhre dem Brenner gegenüber angebrachte Diaphragma F enthält eine Platte von doppeltchromsaurem Kali, welche die violetten und blauen Strahlen der Flamme absorbirt, während sie die brauchbaren gelben Strahlen ungeschmälert durchlässt. Das doppeltbrechende Prisma G ist um die Axe des Rohres drehbar. Das zweite Bild (der ordentliche Strahl) wird in diesem Prisma abgelenkt und dann durch die Diaphragmen aufgefangen. Das zweite Diaphragma H enthält eine dünne, parallel zur Axe geschliffene Quarzplatte, deren Dicke dem Gangunterschiede von einer halben Wellenlänge der gelben Strahlen entspricht; diese Platte sitzt fest und bedeckt nur die Hälfte des Diaphragmas H. In der hinteren Röhre befindet sich ein Nicol'sches Prisma J dicht hinter dem dritten Diaphragma I.

Das Prisma J, das Objectiv K und das concave Ocular L, welches mit dem Objectiv K ein Galilei'sches Fernrohr bildet, ist an eine Alhidade V befestigt, welche auf einem getheilten Kreise M in einer zur Axe der Röhren senkrechten Ebene drehbar ist. Der Kreis hat zwei Theilungen, die eine speciell für Zucker, die andere für beliebige Sub-

stanzen, welche die Eigenschaft besitzen, die Polarisationsebene zu drehen. Die Fig. 4 und 5 sind Detailansichten dieser graduirten Kreise, von denen unten näher die Rede sein wird. Die Loupe N dient zur Ablesung an der Theilung des Kreises, auf welche durch einen Spiegel O das Licht des Brenners reflectirt wird; man erspart auf diese Weise die Anwendung einer Hülfslichtquelle.

Mit P, Q (Fig. 2, 6 und 7) sind zwei Arme bezeichnet, wovon Q an dem unbeweglichen Ansatzrohr befestigt ist und als Index dient, während der mit einer kurzen Millimetertheilung versehene Arm P an der beweglichen Polarisatorröhre festsitzt. Mittelst des geränderten Knopfes R lässt sich die Alhidade A′ mit dem ganzen optischen Apparate in einer verticalen Ebene drehen; um den Zapfen S kann das Instrument in horizontaler Lage gedreht werden. Zur Einstellung des Apparates auf Null dient der Knopf T an der hinteren Röhre; die Feder U vermeidet hierbei den todten Gang.

Von dem in Fig. 1 und 2 mit E bezeichneten Brenner gibt Fig. 3 eine Detailansicht. Die Flamme besteht aus 4 Zonen: a weite gelbe Zone; b sehr intensiv leuchtende Zone, schmal und lang, beinahe weiss, — sie ist es, auf welche man den optischen Theil des Apparates richtet; c violette Zone, hoch breit und sehr heiss; d innerer konischer Kern, von grünlicher Farbe und geringem Wärmegrad. Durch ein Aufsatzrohr e erhält die Flamme die erforderliche Stabilität. Das Schiffchen f aus Platingewebe dient zur Aufnahme von Chlornatrium; der vordere Theil desselben ist mit einem schräg aufwärts stehenden Rand versehen und der hintere Theil an einen starken, aufwärts gekrümmten, an den Träger des Rohres e befestigten Platindraht gelöthet. Mittelst des Hahnes g wird der Gaszutritt regulirt, während der Schieberring h die Bestimmung hat, den Luftzutritt nach Maassgabe des grösseren oder geringeren Gasdruckes zu reguliren. Der beschriebene Brenner erzeugt ein weit intensiveres Licht als die gewöhnlichen und brennt unter sehr schwachem Drucke. Bei 10 mm Wasserdruck befindet er sich im Maximum seiner Leistung und fungirt noch bei 2—3 mm Wasserdruck. Wenn das Chlornatrium in dem Schiffchen f zu schmelzen beginnt, so steigt es längs des sehr heissen Randes hinauf und erzeugt in der Verlängerung bei b eine schmale, äusserst glänzende Flamme. Es ist besser, wenig Salz auf einmal und dieses lieber öfters aufzugeben. Man bedient sich zweckmässig geschmolzenen und in Form dünner Platten gegossenen Kochsalzes; vor dem Gebrauch werden diese Platten in kleine Stücke zer-

schlagen. Zur Erzielung des grössten Effectes ist es sehr wesentlich, dass sich das Schiffchen nicht in der Mitte, sondern auf der Seite der Flamme befinde, mit dem aufgebogenen Rande in der violetten Lichthülle. Beim Anzünden des Gases dreht man zuerst den Ring h Fig. 3 so, dass der Luftzutritt abgesperrt ist, zündet dann das Gas an und dreht den Ring bis der grünliche Konus d deutlich zum Vorschein kommt.

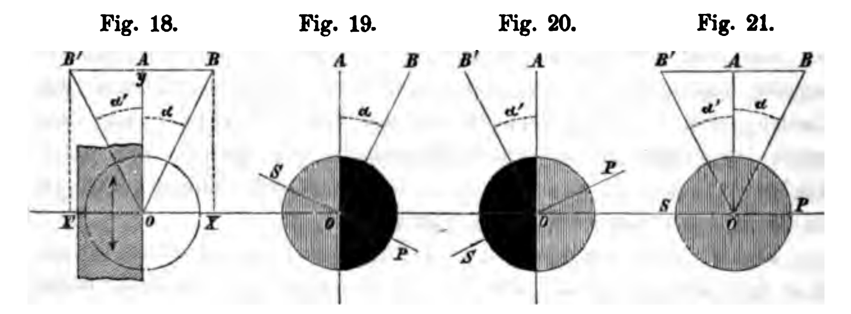
Der für Laboratoriumszwecke bestimmte Kreis M Fig. 4 mit zwei Theilungen hat einen Nonius i, welcher sich auf der inneren, den Zuckergehalt in Procenten angebenden Theilung bewegt. Da sich mit diesem Nonius noch $^1/_{10}$ der Theilung ablesen lässt, so gibt er also den Zuckergehalt in $^1/_{1000}$ an. Ein zweiter Nonius j, welcher mit der äusseren, in halben Graden ausgeführten Theilung correspondirt, gestattet die Ablesung der Drehungswinkel bis auf 2 Minuten genau. Der mit einer einzigen Theilung versehene Kreis M Fig. 5 für Zuckerfabriken, besitzt einen einzigen Nonius k, welcher $^1/_5$ der Theilung abzulesen gestattet.

Das neue der optischen Anordnung bei dem Laurent'schen Saccharometer liegt in dem System des Polarisators. Dieser besteht aus zwei Theilen: dem drehbaren doppeltbrechenden Prisma G (Fig. 1) und dem festen Diaphragma H mit seiner Halbscheibe von Quarz. Die Rolle, welche der letzteren angewiesen ist, lässt sich mit Hülfe der Fig. 18 bis 21 (auf der folgenden Seite) erläutern.

Fig. 18 stellt das Diaphragma H vergrössert und so dar, wie man es in dem Fernrohr sieht. Die linke Hälfte wird durch die Quarzplatte bedeckt, deren Axe der Trennungslinie O A parallel ist. Die rechte Hälfte ist leer und lässt das durch den Polarisator G polarisirte Licht ohne Ablenkung hindurch. Wir wollen zunächst die Polarisationsebene parallel zu O A annehmen. Dreht man bei unveränderter Lage derselben den Analysator oder das Nicol'sche Prisma J (Fig. 1 auf Taf. IV), so wird das Gesichtsfeld nach und nach von der totalen Verdunkelung zum Maximum der Helligkeit übergehen und beide Scheibenhälften werden dabei einander an Intensität stets gleich bleiben, wie wenn die Quarzplatte nicht vorhanden wäre. Denken wir uns jetzt bei stets unveränderter Lage der Platte den Polarisator so gedreht, dass sein Hauptschnitt in die Richtung O B (Fig. 18) gelangt und mit der Axe O A einen beliebigen Winkel α bildet. Stellt nun O B die Polarisationsrichtung und Schwingungsamplitude eines Strahls vor, so lässt sich diese in zwei Componenten zerlegen, wovon die eine O y parallel zur Axe O A der Quarzplatte ist, die andere O X senkrecht auf derselben steht. Die letztere wird ohne Ablenkung

auf der rechten Seite ihren Weg fortsetzen, auf der linken Seite aber wird sie durch die Quarzplatte abgelenkt. Die zur Quarzaxe parallele Ordinate O y wird ihr Zeichen nicht ändern, wohl aber die auf ihr senkrecht stehende Abscisse O X. Diese wird in O X′ zu liegen kommen, weil die Dicke der Platte so gewählt ist, dass sie einen Gangunterschied von $^1/_2$ Wellenlänge erzeugt, so dass also auf der linken Seite die resultirende Schwingung in der Richtung O B′ erfolgen wird, welche mit der Axe O A einen Winkel $\alpha' = \alpha$ bildet. Der Zweck dieser Platte besteht also darin, einen Hauptschnitt O B′ zu bestimmen, welcher mit dem Hauptschnitt O B der rechten Seite eine symmetrische Lage gegen die Trennungslinie O A hat. Lässt man den Polarisator unverrückt in dieser Lage und dreht den Analysator so, dass sein Hauptschnitt S P, wie Fig. 19 zeigt, auf O B senkrecht steht, so wird auf der rechten Seite völlige Dunkelheit, auf der linken Halbdunkel eintreten. Umgekehrt wird, wenn

Fig. 18. Fig. 19. Fig. 20. Fig. 21.



der Hauptschnitt S P des Analysators, wie in Fig. 20, senkrecht auf O B′ steht, auf der linken Seite totale Dunkelheit, auf der rechten Seite dagegen Halbdunkel herrschen. Richtet man endlich den Hauptschnitt S P senkrecht auf O A — Fig. 21 stellt diesen Fall dar — so wird, da $\alpha = \alpha'$, auf beiden Seiten des Gesichtsfeldes Halbdunkel eintreten. Lässt man nun den Analysator in dieser letzten Lage und dreht den Polarisator so, dass sein Hauptschnitt mit O A nach und nach die Winkel von 0 bis 45° bildet, so werden die beiden Hälften des Gesichtsfeldes unter sich stets gleiche Intensität zeigen, während ihre gemeinschaftliche Intensität von der totalen Verdunkelung nach und nach zum Maximum der Helligkeit übergeht. Dreht man aber, während der Hauptschnitt des Polarisators einen beliebigen Winkel mit O A bildet, den Analysator um einen kleinen Winkel nach rechts oder links von S P, so hört die Gleichheit der Töne beider Hälften des Gesichtsfeldes auf; die eine wird

dunkler, die andere heller. Dieser schroffe Wechsel gestattet es, die Stellung des Analysators, d. h. die Lage des Nullpunktes des Instrumentes, mit grosser Genauigkeit zu bestimmen, wenn keine drehende Substanz eingeschaltet ist. Schaltet man nun eine Substanz ein, welche die Eigenschaft besitzt, die Polarisationsebene zu drehen, so hebt man dadurch die Gleichheit der Töne auf. Der Analysator muss alsdann zur Herstellung dieser Gleichheit um einen gewissen Winkel gedreht werden und dieser Winkel gibt das Drehungsvermögen der Substanz an.

Die Handhabung des Instrumentes ist einfach. Nachdem man den Arm P des Polarisators (Fig. 2, 6 u. 7 auf Taf. IV.), so weit es geht, gehoben und den Knopf R mässig angezogen hat, bringt man eine 20 cm lange, mit destillirtem Wasser gefüllte Röhre auf die Alhidade A' und richtet die optische Vorrichtung auf die Flamme des Brenners. Dann stellt man die Loupe N genau auf die mit Hülfe des Reflectors O beleuchtete Theilung ein und führt den Nullpunkt des Nonius beiläufig auf den siebenten Theilstrich rechts oder links vom Nullpunkt der Theilung, welche den Procentgehalt an Zucker repräsentirt (oder auf etwa $1^1/_2{}^0$, wenn man sich auf die Theilung in halbe Grade beziehen will). Durch das Ocular L erblickt man eine in 2 Hälften getheilte Scheibe, die eine Hälfte hellgelb, die andere dunkelgelb. Man regulirt durch Vor- und Zurückschieben die Stellung der Ocularröhre, bis beide Hälften ganz scharf gegen einander abgegrenzt erscheinen. Je genauer und reiner diese Abgrenzung, desto empfindlicher ist der Apparat. Der geringste zwischen beiden Halbscheiben herrschende Unterschied im Ton macht sich alsdann wahrnehmbar und wenn die Gleichheit des Tones hergestellt ist, so verschwindet die Trennungslinie vollständig. Man richtet nun das Instrument auf diejenige Gegend der Flamme, bei welcher das Gesichtsfeld am hellsten erscheint, sieht neuerdings durch die Loupe und bringt mittelst des Alhidadenknopfes W den Nullpunkt des Nonius ganz genau mit dem der Theilung in Coïncidenz; dann blickt man wieder durch das Ocular des Fernrohrs. Wenn beide Seiten des Gesichtsfeldes dunkel graugelb und unter ganz gleichem Tone sich darstellen, so ist der Apparat gut regulirt, wo nicht, so muss man durch Rechts- oder Linksdrehung der Mikrometerschraube T die vollkommene Gleichheit des Tones beider Hälften des Gesichtsfeldes herstellen. Ist letzteres geschehen, so ersetzt man die Röhre mit dem destillirten Wasser durch die mit Zuckerlösung gefüllte, worauf die beiden Seiten des Bildes sich heller und ungleich präsentiren. Durch Drehung des Alhidadenknopfes W nach der einen oder and-

Richtung stellt man die Gleichheit der Töne leicht wieder her und liest nun die Grösse der Drehung resp. die Zuckerprocente auf der Theilung unter Anwendung des Nonius ab. Befindet sich der Nonius rechts vom Nullpunkt, so ist die Substanz rechtsdrehend wie bei Rohrzucker, Traubenzucker etc., steht er links vom Nullpunkte, so ist die Substanz linksdrehend, wie beim unkrystallisirbaren Zucker etc.

In der Zuckerindustrie kommen öfters farbige Syrupe vor, welche — in den Apparat gebracht, während der Hebel P (Fig. 6 u. 7 auf Taf. IV.) seinen höchsten Stand einnimmt — für die optische Probe zu dunkel sind. Man kann in diesem Falle durch allmähliche Senkung dieses Hebels, soweit es nöthig ist, mehr Licht in den Apparat gelangen lassen und hat auf diese Weise den Vortheil, seine Messung mit annähernder Genauigkeit anstellen zu können, während man mit einem anderen Saccharometer ohne Entfärbung des Saftes nichts mehr ausrichten könnte.

Ist eine Flüssigkeit gegeben, so kann man bei dem Laurent'schen Apparat stets den Winkel wählen, welcher das beste Resultat liefert, und die Praxis zeigt, dass dieser Winkel sich mit der Färbung der Flüssigkeit ändert. Deshalb hat der horizontale Arm Q (Fig. 6 und 7) einen Strich und der andere P Theilstriche in Abständen von 1 mm, welche als Merkzeichen dienen. Man kann auf diese Weise denjenigen Theilstrich bestimmen und notiren, bei welchem für eine gewisse Färbung das beste Resultat zum Vorschein kommt.

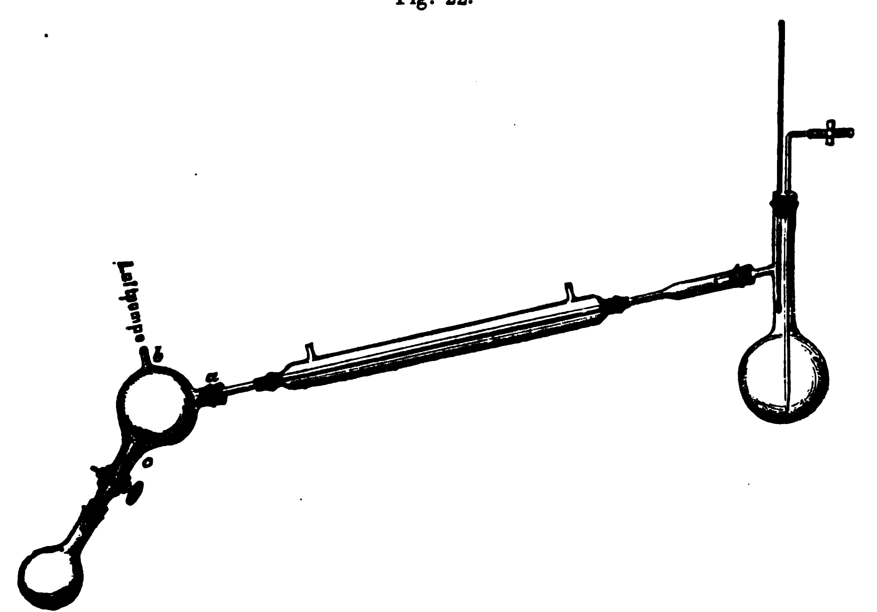
Einen Apparat zur fractionirten Destillation im luftverdünnten Raum hat Wilh. Thörner*) angegeben. Bei der Darstellung des Benzyläthers war der Verfasser verschiedene Male genöthigt, fractionirte Destillationen im luftverdünnten Raume vornehmen zu müssen. Die jedesmalige Unterbrechung dieser Operation beim Wechseln der Vorlage erwies sich dabei sehr störend und zeitraubend. Dies veranlasste den Verfasser zur Construction seines Apparates. Durch Einschaltung einer eigens construirten Zwischenvorlage ist es gelungen, die in Rede stehende Destillation so weit zu verbessern, dass die genannten Nachtheile wegfallen und die Ausführung derselben kaum mehr Zeit erfordert als eine Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck.

Fig. 22 stellt Thörner's Apparat dar. Die Zusammenstellung des Destillationskolbens mit Capillarrohr, Thermometer und Kühlrohr hat keine Veränderung erfahren, nur ist es zweckmässig am oberen, umge-

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin 9, 1868.

bogenen Ende des nicht zu eng gewählten Capillarrohres ein Stückchen Gummischlauch mit Schraubenquetschhahn anzubringen. Man hat es dann in seiner Gewalt, während der Operation mit oder ohne Luftstrom destilliren und die Stärke des letzteren genau reguliren zu können. Zwischen dem Kühlrohr und dem Auffangekölbchen befindet sich eine Zwischenvorlage, die mit einem doppeltdurchbohrten Hahne versehen ist. Mittelst desselben kann man nach Belieben die Zwischenvorlage mit dem Auffangekölbchen verbinden oder von demselben abschliessen und letzteres mit der Atmosphäre in Verbindung setzen. Die ungefähr 200 cc fassende, aus gut gekühltem Glase bestehende Zwischenvorlage ist mit

Fig. 22.



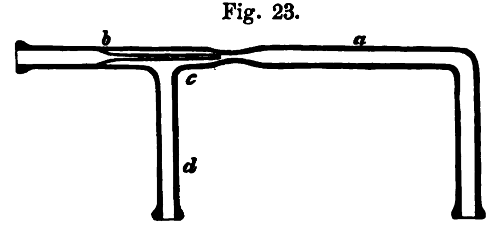
drei seitlichen Oeffnungen versehen. Durch die Oeffnung a wird das Kühlrohr luftdicht eingeführt. Die engere Oeffnung b wird durch einen Gummischlauch mit der Luftpumpe verbunden. Bei c ist eine konische, in der Mitte mit dem Dreiweghahn versehene Glasröhre angesetzt, auf deren unteres Ende ein Auffangekölbchen durch einen gut schliessenden, durchbohrten Gummistopfen leicht und luftdicht aufgeschoben werden kann. Der doppeltdurchbohrte Glashahn ist einmal senkrecht zu seiner Drehungsaxe und einmal parallel mit derselben durchbohrt. Die senkrechte Durchbohrung verbindet bei der Destillation die Zwischenvorlage mit dem

Auffangekölbchen und ist daher, um eine Verstopfung zu vermeiden, möglichst weit zu wählen. Die engere mit der Drehungsaxe parallele Durchbohrung hat den Zweck, das durch eine Viertelumdrehung des Hahnes beim Wechseln der Vorlage von dem evacuirten Destillationsapparate abgeschlossene Auffangekölbchen mit der umgebenden Luft auf gleichen Druck zu bringen, um dasselbe so leichter abnehmen und durch ein anderes ersetzen zu können.

Zum Filtriren empfiehlt Josiah P. Cooke jun.*) eine Vorrichtung, welche sich von der früher von H. Carmichael angegebenen**) kaum unterscheidet. Carmichael benutzt einen gläsernen Filtrirknopf und saugt mit dem Munde, mit einem Aspirator oder der Sprengel'schen Luftpumpe, Cooke bedient sich eines Filtrirknopfes von Platin und saugt mit der Bunsen'schen Wasserluftpumpe. Die Vorzüge, welche Carmichael hinsichtlich des Arbeitens mit einem solchen Apparate hervorhebt, werden von Cooke bestätigt.

Wasserluftpumpen sind in den letzten Jahren in so grosser Menge construirt worden, dass es nicht möglich war, hier alle in Vorschlag gebrachten Formen zu besprechen oder auch nur zu erwähnen. Eine der einfachsten und wirksamsten ist jedenfalls die von C. Bulk***) angegebene Saug- und Druckluftpumpe. Sie ist als eine modificirte Form der von Christiansen,†) Arzberger und Zulkowsky††) und anderen construirten Wasserstrahlpumpen anzusehen und besteht aus einem etwa 12 cm langen, in der Nähe seines oberen Drittels ausgezogenen Glasröhrchen a (Fig. 23), welches bei b mit einem engeren, bis zur Schnürung reichenden Röhrchen und bei c mit einem Seitenrohr d verschmolzen ist. Ein in das Rohr d eingeleiteter Wasserstrahl muss unterhalb der Verengung, den weiteren Raum erfüllend,

Fig. 23.



*) Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences vol. 12. Vom Verfasser eingesandt.

**) Diese Zeitschrift 10, 82.

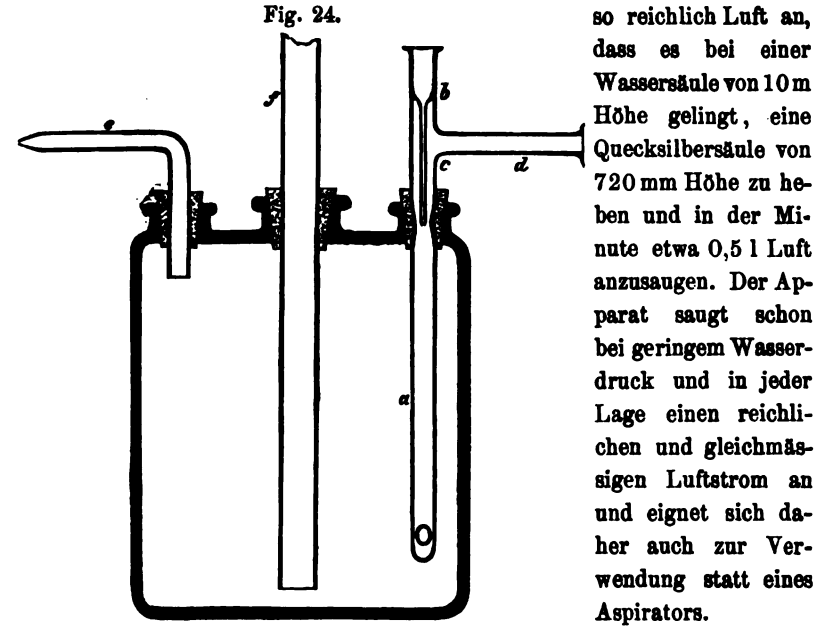
***) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin 9, 1871.

†) Poggendorff's Ann. d. Phys. u. Chem. 146, 155.

††) Ann. Chem. u. Pharm. 176, 327.

seine Geschwindigkeit verringern und daher aus dem mittleren Rohr Luft ansaugen. Allein nicht selten fährt statt eines geschlossenen, nur durch Luftblasen unterbrochenen Wasserstrahles ein unzusammenhängender, schwach rotirender Wasserbüschel aus der Verengung, der nur einen schwachen Luftstrom nach sich zieht. Dieser Uebelstand wird vollständig beseitigt und ein rasches Schliessen der Wassermassen unterhalb der Schnürung bewirkt, wenn man durch Biegung (Fig. 23) oder seitliches Aufblasen (Fig. 24) die Rotation des Wasserstrahles aufhebt. Diese Bedingung vorausgesetzt, saugt der winzige Apparat*) so energisch und so reichlich Luft an, dass es bei einer Wassersäule von 10 m Höhe gelingt, eine Quecksilbersäule von 720 mm Höhe zu heben und in der Minute etwa 0,5 l Luft anzusaugen. Der Apparat saugt schon bei geringem Wasserdruck und in jeder Lage einen reichlichen und gleichmässigen Luftstrom an und eignet sich daher auch zur Verwendung statt eines Aspirators.

Fig. 24.



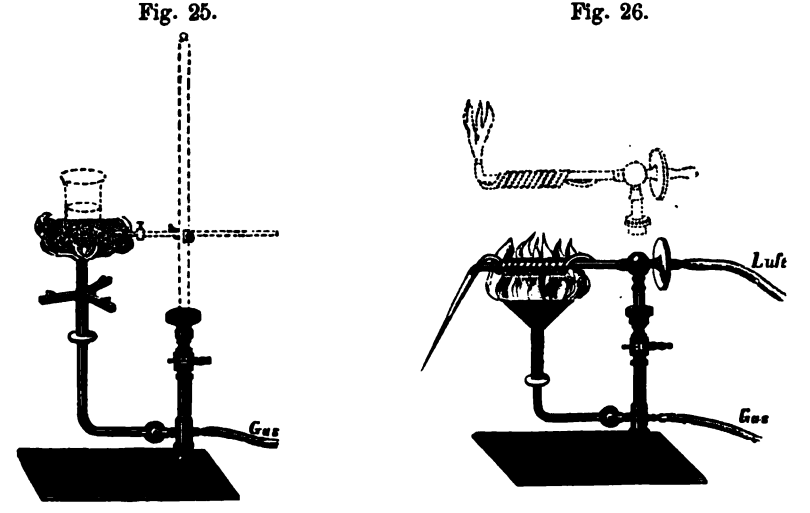
Die Luft, welche der Apparat ansaugt, kann leicht unter Druck gestellt und dadurch zu einem gepressten Luftstrom umgewandelt werden. Zu dem Ende führt man das Abflussrohr des Saugapparates in eine dreifach tubulirte Woulff'sche Flasche (Fig. 24), welche ein zu einer Spitze ausgezogenes Glasröhrchen e und ein Steigrohr f trägt; lässt man durch a einen Wasserstrahl in den Apparat treten, so wird durch das Rohr b Luft angesaugt und aus dem Rohr e ein Luftstrom ausgestossen, dessen Pressung von der Höhe des Steigrohres abhängig ist. Verzichtet man

*) Derselbe ist von Mechaniker Herbeck in Elberfeld zu beziehen.

während des Evacuirens auf einen gepressten Luftstrom, so kann man durch Schliessen von e und durch Verbindung des Steigrohres f mit einer abwärts führenden Röhre die Kraft des Apparates erhöhen.

Gaslampen. In dieser Zeitschrift **16**, 225 berichtete ich über R. Muencke's Gebläselampe mit erwärmter Luft. Muencke*) hat neuerdings eine combinirte Gebläselampe construirt, welche sowohl als einfache Gaslampe, wie auch als Gebläselampe angewendet werden kann. Auf einer viereckigen gusseisernen Platte (Fig. 25) ist seitlich die Lampensäule eingeschraubt, die einerseits das gebogene Brennerrohr mit Hahn, andererseits das Schlauchstück für die Gaszuleitung trägt. Auf dem Brennerrohr lässt sich ein anderes Rohr derart verschieben, dass die Höhe der Lampe verändert werden kann; dasselbe ist mit Schraubengewinde ver-

Fig. 25. Fig. 26.



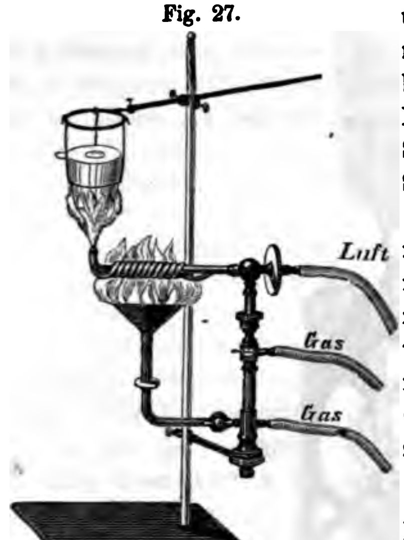
sehen, um erforderlichen Falles den Träger für den Schornstein und verschieden geformte Brenneraufsätze aufnehmen zu können. Im oberen Theile der Lampensäule befindet sich ein T-förmig durchbohrter Hahn mit seitlichem Schlauchstück, der im vorliegenden Falle, wo die Lampe als einfache Gaslampe Verwendung findet, die Säule nach aussen verschliesst. Oberhalb dieses Hahnes trägt die Säule einen aufschraubbaren, knopfförmigen Aufsatz, in dessen mittlerem Gewinde ein Messingstab befestigt werden kann, welcher zur Aufnahme von Muffe und Ring dient,

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **10**, 538 und Dingler's pol. Journ. **224**, 617. Vom Verf. eingesandt.

wie dies in Fig. 25 angedeutet ist. Fig. 26 stellt die Lampe als Gebläselampe dar. Auf der Lampensäule ist hier an Stelle des knopfförmigen Aufsatzes die Vorrichtung zur Erzeugung der Stichflamme oder der vertheilten Flamme aufgeschraubt, deren Construction a. a. O. beschrieben worden ist, und deren zweckmässige Erwärmung durch den in geeigneter Entfernung aufgeschraubten Flachbrenner bewirkt wird.

Beabsichtigt man die Lampe an ein Stativ zu befestigen (Fig. 27), so schraubt man den Messingstab (Fig. 25) direct in die untere Platte und vermittelt durch den knopfförmigen Aufsatz, der hier als Schraubenmutter dient, die Befestigung der Lampe an den mit Muffe versehenen Stab, welcher in beliebiger Höhe am Stativ angebracht werden kann.

Fig. 27.



Für die Erzeugung der Stichflamme ist die untere Gaszuleitung für beide Flammen vollständig ausreichend. Um jedoch eine grosse vertheilte Flamme zu erhalten, ist es nothwendig, die Gaszuleitug für die Gebläseflamme (Fig. 27) gesondert zu bewirken.

Ausser zu vielen metallurgischen Arbeiten dient die Stichflamme ihrer hohen Temperatur wegen als geeignete Wärmequelle zur Verflüchtigung schwer schmelzbarer Körper für spectralanalytische Versuche und bei Anwendung von starkleuchtenden Körpern auch als intensive Lichtquelle. Die vertheilte Gebläseflamme (Fig. 27) übertrifft in allen Beziehungen die gewöhnliche Gebläselampe mit kalter Luftzuströmung.

Auf zwei andere Gaslampen, welche Rob. Muencke ebenfalls construirt hat, kann hier nur aufmerksam gemacht werden. Die eine*) ist mit einer Vorrichtung zum Hoch- und Niedrigstellen versehen; die andere**) ist speciell zur Verbrennung kohlenwasserstoffreicher Leuchtgase wie Fettgas, Oelgas etc. bestimmt, kann aber auch für Steinkohlenleuchtgas benutzt werden.

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **10**, 538 und Dingler's pol. Journ. **224**, 617. Vom Verf. eingesandt.

) Dingler's pol. Journ. **225, 83.

Einen Doppelaspirator, welchen Rob. Muencke*) angegeben hat, stellt Fig. 28 dar. Auf zwei gusseisernen, bronzirten, resp. hölzernen

Fig. 28.



Pfeilern ruht in Lagern eine stählerne Welle, an welcher in entgegen-

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **10,** 540 und Dingler's pol. Journ. **224,** 619. Vom Verfasser eingesandt.

gesetzter Richtung zwei cylindrische Glas- resp. Zinkgefässe von bekanntem Wassergehalt befestigt sind, die mittelst eines Hahnes, der zur Regulirung des Abflusses dient, mit einander communiciren. Am vorderen Theile der Welle, resp. am oberen Theil des vorderen Pfeilers, ist eine einfache, federnde Vorrichtung angebracht, die es gestattet, die Wasserbehälter in senkrechter Stellung zu befestigten. Die Wasserbehälter tragen in ihren Messingfassungen je eine aufschraubbare Verschlussplatte, die einerseits mit einer dem Längsdurchmesser der Gefässe fast entsprechenden, gekrümmten Glasröhre, andererseits mit einem rechtwinklig gebogenen Schlauchstück versehen sind, an denen die beiden Schläuche befestigt werden, welche mit dem auf dem Grundbrett befindlichen Hahn in Verbindung stehen. Dieser den Gefässen A und B entsprechend bezeichnete Hahn ist derart durchbohrt, dass derselbe in derjenigen Stellung, welche die Fig. 28 zeigt, die Verbindung des oberen Gefässes A mit dem betreffenden Apparat vermittelt, durch welchen Gas gesaugt werden soll, die Verbindung des unteren Gefässes B aber mit der Atmosphäre herstellt. Ist das obere Gefäss entleert, so drückt man auf den Knopf der federnden Vorrichtung, schwenkt die Cylinder um die gemeinschaftliche Axe und dreht den unteren Hahn um 180°. In dieser Stellung ist jetzt das Gefäss B in Verbindung mit dem Apparat und Gefäss A mit der Atmosphäre. Ohne die Schläuche zu wechseln, gestattet daher dieser Doppelaspirator eine fast ununterbrochene Thätigkeit.*)

Eine Klemmvorrichtung für chemische Laboratorien hat Rob. Muencke**) construirt. Dieselbe wird durch Fig. 29 und 30 auf der folgenden Seite veranschaulicht.

Mit dem 17 cm langen und 12 mm starken Stab fest verbunden ist der unbewegliche, in einem Winkel von etwa 100° gekrümmte, gablig geformte Backen, am vordersten Theil des Stieles ist der nicht gekrümmte in einem Scharnier bewegliche Backen befestigt. Der Stiel des gekrümmten Backens ist ungefähr in seiner Mitte mit einer länglichen, der Längsausdehnung des Stieles entsprechenden Oeffnung versehen; der Stiel des beweglichen Backens ist einfach durchbohrt. Die durch diese Oeffnungen hindurchzuführende Schraubenspindel von Messing trägt an dem einen Ende einen der Grösse der länglichen Oeffnung entsprechenden Querstab, der sich an dem Stiel des gekrümmten Backens in eine flache,

*) Der Muencke'sche Doppelaspirator wird von der Firma Warmbrunn, Quilitz & Comp. in Berlin geliefert.

**) Dingler's pol. Journ. 225, 387. Vom Verfasser eingesandt.

zur Längsausdehnung der Oeffnung senkrecht gezogene Nuth einlegen lässt; an dem andern Ende befindet sich eine kleine knopfförmige Ver-

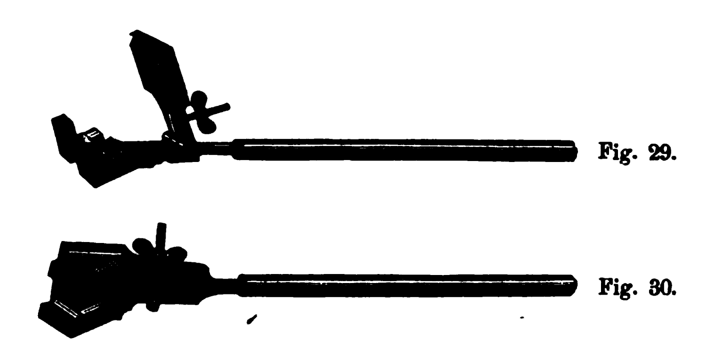


Fig. 29.

Fig. 30.

dickung, die eine Entfernung der Schraubenspindel von der Klemme nicht zulässt, wodurch ein Verlorengehen der Schraubenspindel oder deren Flügelmutter verhindert wird. Ist die Klemmvorrichtung geschlossen (Fig. 30), so genügen zur Oeffnung nur wenige Drehungen der Schraubenmutter, um die Spindel um 90⁰ so wenden zu können, dass der an ihr befindliche Querstab durch die längliche Oeffnung des Backenstieles hindurch gezogen werden kann (Fig. 29). Diese schnell zu vollziehende Auslösung gestattet natürlich auch eine ebenso beschleunigte Befestigung der Gegenstände.



Fig. 31.

Ein vollständiges, 70 cm hohes Stativ auf viereckiger eiserner Platte, in welche der Stab an der Seite oder in der Mitte eingeschraubt ist, mit zwei grössern, in Doppelmuffen allseitig beweglichen Klemmen von verschiedener Dimension und einer kleineren Klemme mit einer einfachen offenen Muffe, mit drei verschieden weiten Ringen (13, 10 und 8 cm Durchmesser) an 17 cm langen Stäben und drei Doppelmuffen ist in Fig. 31 abgebildet.

Die Muencke'sche Klemmvorrichtung wird von der Firma Warmbrunn, Quilitz & Co. in Berlin geliefert.

Ueber die neuesten Verbesserungen an den Noë'schen Thermosäulen hat A. v. Waltenhofen*) sehr ausführliche Mittheilungen gemacht. Ich verweise darauf, weil sich diese verbesserten Thermosäulen vielleicht zur elektrolytischen Bestimmung der Metalle empfehlen dürften.

Darstellung reinen, namentlich eisen- und kohlenstofffreien Zinkes. Bekanntlich ist metallisches Zink ein sehr geeignetes Reductionsmittel um Eisenoxydsalze behufs der Titrirung mit Chamäleon in Eisenoxydulsalze überzuführen. Das Zink muss zu diesem Zwecke aber durchaus frei von Eisen- und Kohlenstoff sein. Ein solches reines Zink erhält man nach R. D. Bohannon**) durch Reduction des eisenfreien Chlorzinks mittelst Natriums.

Man löst das käufliche Zink in Salzsäure, fällt die Lösung mit Schwefelwasserstoff, filtrirt, erhitzt zur Oxydation des Eisens mit Salpetersäure und fällt dann das Eisenoxyd mit Ammon, und zwar bemisst man die Menge des Ammons so, dass ein Theil des Zinks im Niederschlage bleibt. Man lässt 24 Stunden stehen, filtrirt, verdampft zur Trockne und schmilzt das Chlorzink. Behufs der Reduction dieser Verbindung durch Natrium ist es gut sie mit Kochsalz zu mischen, welches die Heftigkeit der Reaction mässigt. Die Operation wird in einem Thontiegel ausgeführt.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Fresenius.

Ueber den Einfluss, welchen das Licht auf chemische Processe und besonders auf Oxydationen ausübt, hat P. Chastaing***) Untersuchungen angestellt, auf welche hier nur aufmerksam gemacht werden kann.

---

*) Dingler's pol. Journ. **224**, 267.

) Chem. News **34, 190 und Bull. soc. chim. de Paris **27**, 567.

***) Ann. de chim. et de phys. [5. sér.] **11**, 145 u. Beibl. z. Poggendorff's Ann. d. Phys. u. Chem. **1**, 517.

Ueber den Einfluss des Lösungsmittels auf die Absorptionsspectra gelöster absorbirender Medien hat Aug. Kundt*) sehr eingehende Untersuchungen angestellt, deren Resultat er in folgendem Satze zusammenfasst:

«Hat ein farbloses Lösungsmittel ein beträchtlich grösseres Brechungs- und Dispersionsvermögen als ein anderes, so liegen die Absorptionsstreifen einer in den Medien gelösten Substanz bei Anwendung des ersten Mittels dem rothen Ende des Spectrums näher als bei Benutzung des zweiten.»

Bezüglich der Einzelheiten muss auf die Originalabhandlung verwiesen werden.

Ueber die Spectra der Metalloide haben A. J. Angström und T. R. Thalén**) sehr umfassende Untersuchungen angestellt, auf welche hier nur aufmerksam gemacht werden kann.

Ueber die Bestimmung des Wassers in Silicaten durch Aufschliessung mit kohlensaurem Alkali. In einer Untersuchung «Ueber die chemische Zusammensetzung des Pyrosmaliths» hat E. Ludwig***) ein Verfahren angegeben zur Bestimmung des Wassers in solchen Silicaten, welche Chlor oder Fluor enthalten. Dieses Verfahren besteht im Wesentlichen darin, dass die zu untersuchende Substanz mit kohlensaurem Natronkali gemengt in einem ausgebauchten Platinrohre aufgeschlossen wird, und dass die bei der Aufschliessung sich bildenden Wasserdämpfe durch einen das Rohr durchstreichenden Strom von trockener atmosphärischer Luft in ein gewogenes Absorptionsrohr geführt werden.

Die Vortheile dieser Methode liegen im Wesentlichen darin, dass erstens die Anwendung eines gewöhnlichen Bunsen'schen Gasbrenners genügt, um die Aufschliessung und somit auch die Wasseraustreibung zu bewerkstelligen, dass bei chlor- und fluorhaltigen Silicaten nichts von diesen Elementen in die das Wasser aufnehmenden Apparate gelangt und endlich, dass die aufgeschlossene Masse ganz gut zur Bestimmung der übrigen Bestandtheile verwendet werden kann.

Gleichwohl besitzt dieses Verfahren zwei Nachtheile, die nicht zu unterschätzen sind. Einmal sind die Kosten des ausgebauchten Platin-

*) Sitzungsber. d. mathemat.-physikal. Classe d. k. b. Akademie d. Wissenschaften 1877 p. 234 ff.

**) Acta Soc. Upsal. (3) 9 und Beibl. zu Poggendorff's Ann. d. Phys. u. Chem. 1, 35.

***) Mineralogische Mittheilungen von G. Tschermak 1875, IV. Heft, p. 211.

rohrs ziemlich bedeutend, und dasselbe bildet in den Laboratorien ein Inventarstück, das nur selten gebraucht wird, dann aber ist die tadellose Vorrichtung des Apparates selbst eine schwierige, insbesondere in Bezug auf das Einschleifen der Glasröhren, die ja möglichst dicht passen sollen. Da das Platinrohr nicht sehr lang sein darf, weil sonst die Mischung des Silicates mit dem Aufschliessmittel schwierig wäre, so erhitzen sich die Enden so stark, dass die in denselben befindlichen Glasröhren häufig springen und erneuert werden müssen.

Es war daher wünschenswerth, die Methode so abzuändern, dass diese Uebelstände beseitigt werden. L. Sipöcz,*) welcher schon früher auf Ludwig's Veranlassung die Methode geprüft und ihre Zuverlässigkeit erprobt hatte, bemühte sich daher durch entsprechende Versuche zu einer zweckmässigen Abänderung des Verfahrens zu gelangen.

Die Anwendung eines Platinschiffchens, welches in eine Verbrennungsröhre aus schwer schmelzbarem Kaliglase eingeschoben wurde, führte nicht zu dem gewünschten Ziele.

Verfasser vertauschte nun das Glasrohr mit einem innen glasirten Porzellanrohre und nahm die Erhitzung in einem Verbrennungsofen vor, jedoch so, dass die Flammen das Porzellanrohr direct umspülten. Dadurch erzielte er bei gewöhnlichem Gasdrucke eine vollständige Aufschliessung und die Resultate der Wasserbestimmung wurden auch ganz entsprechend.

Es hat sich nach mannichfaltigen Versuchen als zweckmässig herausgestellt, in folgender Weise zu verfahren: In einem Platintiegel wird das feingepulverte kohlensaure Natronkali (ungefähr viermal so viel als von dem Silicat verwendet werden soll) scharf erhitzt, dann bis auf etwa 50—60° C. abkühlen gelassen, die abgewogene Menge des getrockneten Silicatpulvers in den Tiegel gegeben, mit einem Platindraht innig gemengt, hierauf die Mischung in ein geräumiges Patinschiffchen übertragen und der Tiegel mit etwas kohlensaurem Natronkali nachgespült. Das Schiffchen wird nun in die Mitte eines Porzellanrohres von 40 cm Länge und 17 mm innerem Durchmesser geschoben und dieses Rohr in ein 25 cm langes Luftbad eingelegt, so dass auf beiden Seiten desselben etwa 7,5 cm lange Röhrenstücke hervorragen. Beide Röhrenenden sind mit durchbohrten Kautschukstöpseln verschlossen, von denen der eine ein

*) Sitzungsber. d. k. Akademie d. Wissensch. zu Wien 86. Vom Verfasser eingesandt.

gerades Absorptionsrohr aufnimmt, welches Chlorcalcium enthält, der andere die Verbindung mit einem Gasometer und einem System von Röhren ermöglicht, in welchen die aus dem Gasometer kommende Luft durch Natronkalk und concentrirte Schwefelsäure gereinigt wird. Nachdem das Porzellanrohr in dem Luftbade bei einer Temperatur von 120—130° C. eine Stunde lang verweilte, während welcher Zeit ein mässig rascher Luftstrom zur Entfernung der Feuchtigkeit durch den Apparat geleitet wurde, zieht man das Rohr aus dem Luftbade heraus, legt dasselbe in einen Verbrennungsofen so ein, dass die Flammen das Rohr direct berühren können, tauscht das Chlorcalciumrohr gegen ein gewogenes U-förmiges Absorptionsrohr aus, welches mit reiner concentrirter Schwefelsäure benetzte Glasperlen enthält, und beginnt die Stelle des Rohres, wo sich das Schiffchen mit der Substanz befindet, zu erhitzen, während gleichzeitig der Luftstrom entsprechend regulirt wird. Nach ungefähr $^1/_4$ Stunde ist das Porzellanrohr schwach rothglühend geworden, in welchem Zustande man dasselbe noch $^1/_2$ Stunde lang erhält. Der gegen das gewogene Absorptionsrohr zu befindliche Theil des Porzellanrohres wird dann mittelst einer Gaslampe vorsichtig erwärmt um dort etwa condensirtes Wasser in die Absorptionsröhre überzuführen.

Es ist zweckmässig, das Platinschiffchen mit einem aus dünnem Platinblech hergestellten Deckel mit übergreifenden Rändern lose zu bedecken, damit, wenn die Masse beim Aufschliessen spritzt, das Porzellanrohr nicht verunreinigt wird; in den Fällen, wo man die aufgeschlossene Masse noch zu weiteren quantitativen Bestimmungen verwenden will, ist dieses Bedecken selbstverständlich unbedingt nothwendig.

Um sich zu überzeugen, ob die Porzellanröhre, welche nur innen glasirt war, für die Feuergase in erheblicher Menge durchgängig sei bei jenen Temperaturen, welche zur Aufschliessung der Silicate erforderlich sind und die man erhält, wenn das Porzellanrohr in einem Verbrennungsofen den Flammen der Bunsen'schen Brenner direct ausgesetzt wird, leitete der Verfasser durch das glühende Porzellanrohr Luft, welche durch concentrirte Schwefelsäure getrocknet war, und legte ein Absorptionsrohr mit concentrirter Schwefelsäure vor. Versuchsdauer und Menge der durchgeleiteten Luft wurden variirt. Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I.

Versuchsdauer	Luftmenge in Cubikcentimetern	Gewichtszunahme des Absorptionsrohres in Grammen
1 Stunde	1500	0,0010
3/4 "	1000	0,0010
1 1/4 "	2000	0,0013
1 "	1500	0,0014
1 "	2100	0,0011
1 1/4 "	2800	0,0008
3/4 "	1500	0,0006

Eine zweite Versuchsreihe sollte entscheiden, ob das kohlensaure Natronkali durch Erwärmen auf 130° C. während einer Stunde in einem trockenen Luftstrome vollkommen wasserfrei wird. Das kohlensaure Natronkali wurde in ein Platinschiffchen gegeben, dieses in die Porzellanröhre eingeschoben und während letztere in einem Luftbade auf 130° C. erhitzt wurde, ging ein langsamer Luftstrom durch das Rohr. Nach Verlauf einer Stunde wurde das Rohr in den Verbrennungsofen übertragen und zum Glühen erhitzt; der Luftstrom dauerte selbstverständlich fort und ein gewogenes, concentrirte Schwefelsäure enthaltendes Absorptionsrohr war vorgelegt worden. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle II enthalten:

Tabelle II.

Kohlensaures Natronkali in Grammen	Dauer des Versuches	Durchgeleitete Luftmenge in Cubikcentimetern	Gewichtszunahme des Absorptionsrohres in Grammen
4,0	3/4 Stunde	2000	0,0016
4,0	1 "	2000	0,0012
4,0	1 "	2500	0,0011
6,0	1 "	2500	0,0013
6,0	1 "	2250	0,0008

Analoge Versuche, bei denen das Porzellanrohr durch eine Röhre aus schwer schmelzbarem Glase ersetzt war, welche in einem Glaser'schen Verbrennungsofen auf gusseiserner Unterlage erhitzt wurde, ergaben die aus Tabelle III ersichtlichen Resultate:

Tabelle III.

Kohlensaures Natronkali in Grammen	Dauer des Versuches	Durchgeleitete Luftmenge in Cubikcentimetern	Gewichtszunahme des Absorptionsrohres in Grammen
4,0	1 Stunde	2000	0,0015
4,0	1 "	2000	0,0005
4,0	1 "	2000	0,0003

Die geringen Gewichtszunahmen der Absorptionsröhren bei den Versuchen, deren Resultate in den Tabellen I, II, III enthalten sind, können nach den Untersuchungen von R. Fresenius*) nicht auf den Feuchtigkeitsgehalt der durch den Apparat geleiteten Luft zurückgeführt werden, denn diese Luft war bereits sorgfältig durch Schwefelsäure getrocknet, und R. Fresenius fand, dass solche Luft an Schwefelsäure nichts mehr abgibt. Da die Gewichtszunahmen bei Anwendung von Glasröhren ungefähr eben so gross sind, wie bei Anwendung von Porzellanröhren, so ist wohl für den vorliegenden Fall, d. h. bei der durch die Flamme des Bunsen'schen Brenners erzielten Hitze, das Durchdringen der Feuergase durch die Porzellanmasse ausgeschlossen; dafür spricht auch der Umstand, dass die Gewichtszunahmen nicht proportional den Versuchszeiten sind, und dass ungefähr gleich grosse Gewichtszunahmen des Wasserabsorptionsrohres beobachtet werden, wenn das Porzellanrohr im Luftbade nur bis auf 130° C. erwärmt wird, wie aus der folgenden Tabelle IV ersichtlich wird:

Tabelle IV.

Temperatur des Luftbades	Dauer des Versuches	Durchgeleitete Luftmenge in Cubikcentimetern	Gewichtszunahme des Absorptionsrohres in Grammen
130° C.	1 Stunde	3250	0,0008
„	1 „	3000	0,0012
„	2 „	5000	0,0013
„	1 „	2250	0,0009
„	1 „	2250	0,0010
„	1 „	2250	0,0009
„	1 „	2000	0,0006

Sipöcz ist geneigt, diese geringen Wassermengen auf die Hygroskopicität der Kork- und Kautschukstöpsel und auf jene Spuren von Wasser zurückzuführen, die an den nicht erhitzten Theilen der Röhre haften und nur sehr langsam davon zu entfernen sind.

Dass das kohlensaure Natronkali im feingepulverten Zustande (besonders wenn dasselbe in einem Platintiegel einmal scharf erhitzt worden war) durch einstündiges Erhitzen auf 130° C. vollständig wasserfrei wird, ergibt sich aus der Uebereinstimmung der in Tabelle I und II enthaltenen Versuchsresultate.

*) R. Fresenius, Ueber das Verhalten der gebräuchlichsten Mittel zum Trocknen der Gase gegen feuchte, trockene und kohlensäurehaltige Luft. Diese Zeitschrift 4, 177.

Dass die Absorptionsröhren in der kurzen zum Wägen nothwendigen Zeit, auch wenn die Enden derselben nicht verschlossen waren, ihr Gewicht nicht um eine bestimmbare Grösse veränderten, davon hat sich Verfasser durch zahlreiche Versuche überzeugt und somit die von Dibbits hinsichtlich der Phosphorsäureröhren gemachten Angaben (vergl. diese Zeitschrift **15**, 158, 169) auch für Schwefelsäureröhren bestätigt. Bei den Wägungen der Absorptionsröhren verwendete er als Tara stets ein Rohr von gleicher Form und sonstiger Beschaffenheit, dessen Enden zugeschmolzen waren.

Aus den mitgetheilten Versuchen ergibt sich somit, dass das beschriebene Verfahren zur Bestimmung des Wassers in Silicaten mit Vortheil benutzt werden kann, und dass die Resultate, welche durch dasselbe zu erzielen sind, bei Verwendung von mindestens 1 g Substanz den genügenden Grad von Genauigkeit erreichen, indem, wie aus den Tabellen I und II ersichtlich ist, der unvermeidliche Versuchsfehler nur wenig über 1 mg beträgt.

Der Verfasser hat in einigen Silicaten nach dem besprochenen Verfahren die Bestimmung des Wassers ausgeführt und die dabei gewonnenen Zahlen, wo es anging, durch den sorgfältig ermittelten Glühverlust controlirt. Bezüglich der bei diesen Untersuchungen erhaltenen Resultate verweise ich auf die Originalabhandlung.

Ueber das Verhalten des Eisenoxydes bei hohen Temperaturen. H. Rose*) machte vor langer Zeit die Beobachtung, dass Eisenoxyd zum Theile in Eisenoxydul übergeht, wenn man es längere Zeit der Hitze des Porzellanofenfeuers aussetzt; er fand nämlich, dass so stark erhitztes Eisenoxyd mit Salzsäure behandelt eine Lösung liefert, welche mit Ferridcyankalium einen blauen, mit Ammoniak nicht einen rothbraunen, sondern einen dunkeln Niederschlag gibt.

Rammelsberg**) hat in den letzten Jahren bei Gelegenheit der Untersuchung des Sulzbacher Epidotes festgestellt, dass der Eisenoxydulgehalt dieses Silicates durch Schmelzen mit Borax vergrössert wird, dass also ein Theil von dem Eisenoxyde des Epidotes bei diesem Schmelzprocesse unter Sauerstoffabgabe in Eisenoxydul übergeht.

Bekanntlich hat Hermann***) für die Bestimmung des Eisenoxydules in solchen Silicaten, welche das Eisen sowohl als Oxydul, wie

*) Pharmaceutisches Centralblatt 1848, p. 488.

**) Zeitschrift der deutsch. geolog. Gesellsch., Jahrgang 1872, p. 69.

***) Handbuch der analytischen Chemie von Heinrich Rose, 6. Auflage, herausgegeben von R. Finkener, **2**, 699.

als Oxyd enthalten, eine Methode der Aufschliessung angegeben, welche darin besteht, dass das zu untersuchende Silicat mit Borax in einem Kohlensäurestrom geschmolzen wird. Hermann hat diese Methode bei verschiedenen Mineralanalysen angewendet, in jüngster Zeit wurde dieselbe auch von Bodewig*) bei der Untersuchung des Glaukophans von Zermatt benützt.

Da Rammelsberg nur das Ergebniss einer einzigen nach der Methode von Hermann ausgeführten Eisenoxydulbestimmung mittheilt, so hat Wilhelm Suida**) eine grössere Anzahl von Experimenten angestellt, um den Einfluss von schmelzendem Borax auf reines Eisenoxyd und auf Eisenoxyd enthaltende Silicate zu studiren und Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Brauchbarkeit der Hermann'schen Methode zu gewinnen.

Da ferner das Verhalten des Oxydes im Schmelzflusse auch bezüglich des Auftretens von Magnetit und der Abwesenheit von Eisenglanz in den Laven von grossem Interesse ist, so wurden die Versuche auch nach dieser Richtung ausgedehnt.

Verfasser hat demnach Versuche mit Eisenoxyd und Sulzbacher Epidot bei verschiedenen Temperaturen und mit verschiedener Zeitdauer ausgeführt, ferner bei ähnlichen Versuchen den Borax durch leichtschmelzbares Thüringer Glas ersetzt und schliesslich Eisenoxyd und Epidot für sich allein hohen Temperaturen unterworfen und die in allen diesen Fällen auf das Eisenoxyd bezüglichen Veränderungen untersucht.

Hinsichtlich der einzelnen Versuchsreihen verweise ich auf die Originalabhandlung und theile hier die Ergebnisse sämmtlicher Versuche mit wie sie der Verfasser zusammengefasst hat.

«1. Beim Glühen des Eisenoxydes bei der Hitze des Bunsen'schen Brenners entsteht kein Eisenoxydul, wenn die Wirkung reducirender Substanzen ausgeschlossen ist.

2. Beim Glühen von Eisenoxyd sowie von Eisenoxyd enthaltenden Silicaten bei lebhafter Rothgluth oder beginnender Weissgluth tritt Bildung von Eisenoxydul auf, auch wenn die Glühung in einem Strome reinen Stickstoffes bei Ausschluss reducirender Substanzen vorgenommen wird.

3. Beim Zusammenschmelzen von Eisenoxyd sowie von Eisenoxyd enthaltenden Silicaten mit Borax oder Glas wird ein Theil des Eisenoxydes

*) Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie 158, 224.

**) Mineralogische Mittheilungen von G. Tschermak 1876 Heft III. Vom Verfasser eingesandt.

in Oxydul verwandelt, auch dann, wenn das Erhitzen in einem Strome reinen Stickstoffes oder reiner Kohlensäure vorgenommen wird.

4. Wenn Eisenoxyd mit Borax in einer Atmosphäre von Sauerstoff geschmolzen wird, so ist die Bildung von Eisenoxydul sehr gering.»

Aus den Versuchen Suida's geht in Uebereinstimmung mit Rammelsberg *) hervor, dass die von Hermann vorgeschlagene Methode der Bestimmung des Eisenoxydules in Silicaten, nach welcher die letzteren durch Schmelzen mit Borax aufgeschlossen werden, nicht verwendbar ist, indem die nach derselben erhaltenen Werthe für das Eisenoxydul zu gross ausfallen; der Eisenoxydulgehalt eines Silicates, welches neben Eisenoxydul auch Eisenoxyd enthält, kann, wie aus des Verfassers Versuchen mit dem Epidot ersichtlich ist, nach dem Schmelzen mit Borax sogar mehr als das Dreifache desjenigen betragen, welcher in dem Mineral enthalten ist.

Bei solchen Silicaten, welche durch Erhitzen mit Schwefelsäure oder Salzsäure nur äusserst schwierig, oder wohl gar unvollständig aufgeschlossen werden, wird man gut thun, die für die Eisenoxydulbestimmung erforderliche Aufschliessung mit einem Gemenge von reiner Flusssäure und mässig verdünnter Schwefelsäure im zugeschmolzenen Rohre aus böhmischem Kaliglas vorzunehmen, wie dies in neuerer Zeit vielfach geschieht. Bei der Anwendung der Flusssäure muss man, wie schon von verschiedenen Seiten hervorgehoben wurde, auf die schädlichen Verunreinigungen derselben Rücksicht nehmen. Die rohe käufliche Säure ist nach Zusatz von übermangansaurem Kali im Ueberschuss, aus einer Platinretorte zu destilliren und jedenfalls nur dann in Verwendung zu nehmen, wenn dieselbe Chamäleonlösung nicht entfärbt. Es wird sich zur Erzielung genauer Resultate empfehlen, neben der eigentlichen Aufschliessung einen Versuch anzustellen, der darin besteht, dass man den zur Aufschliessung verwendeten gleiche Quantitäten von Flusssäure und Schwefelsäure in einer demselben längeren Stücke entnommenen Glasröhre von nahezu denselben Dimensionen, wie die der Aufschliessröhre, neben der letzteren gleich lange erhitzt und dann ermittelt, wie viel Chamäleon bis zum Eintreten der Rothfärbung des Röhreninhaltes verbraucht wird; diese Quantität Chamäleon, welche nur wenige Zehntel Cubikcentimeter betragen darf, ist von derjenigen abzuziehen, welche zum Titriren des aufgeschlossenen Silicates erfordert wird.

*) l. c.

Zur Trennung des Nickels von Eisen haben Margaret S. Cheney und Ellen Swallow Richards*) ein Verfahren empfohlen, welches zu seiner Ausführung weit weniger Zeit beanspruchen soll, als die üblichen Methoden. Dasselbe beruht auf dem von den Verf. ermittelten Verhalten des phosphorsauren Nickeloxyduls und des phosphorsauren Eisenoxydes gegen Essigsäure. Bei Gegenwart eines Ueberschusses von phosphorsaurem Natron soll sich nämlich phosphorsaures Nickeloxydul in Essigsäure lösen, phosphorsaures Eisenoxyd dagegen fast ganz unlöslich sein.

Nach Abscheidung der Metalle der fünften und sechsten Gruppe durch Schwefelwasserstoff und Entfernung des überschüssigen Schwefelwasserstoffes durch Kochen oxydirt man das Eisen durch Salpetersäure und versetzt mit Ammoniak, bis sich ein bleibender Niederschlag zu bilden beginnt, jedoch nicht bis zur vollständigen Ausfällung. Dann fügt man Essigsäure zu, bis sich das ausgefällte Eisenoxydhydrat wieder gelöst hat und die Flüssigkeit tief dunkelroth aber nicht durchsichtig geworden ist. Diese siedend heisse Lösung versetzt man mit phosphorsaurem Natron im Ueberschuss, filtrirt den fast weissen Niederschlag ab und wäscht ihn mit heissem Wasser aus, dem man Essigsäure zugesetzt hat. Das Filtrat erhitzt man bis beinahe zum Sieden und fügt Kalilauge zu, bis der Geruch nach Ammon deutlich hervortritt. Der apfelgrüne Niederschlag von phosphorsaurem Nickeloxydul wird etwas ausgewaschen, in wenig verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung durch Ammon stark alkalisch gemacht und das Nickel elektrolytisch abgeschieden.

Sind irgend grössere Mengen von Nickel vorhanden,**) so gelingt übrigens, wie die Verf. selbst angeben, die Trennung nicht durch einmalige Fällung mit phosphorsaurem Natron; der ersterhaltene Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd muss dann in Salzsäure gelöst, nachdem man die Lösung mit Ammon beinahe neutralisirt hat, mit ziemlich viel Essigsäure (25—30 cc) versetzt und die Fällung mit phosphorsaurem Natron wiederholt werden. Das Filtrat wird dem erst erhaltenen zugefügt. Hat man die Lösung vor dem Zusatz der Essigsäure alkalisch gemacht, oder war die zugesetzte Menge phosphorsauren Natrons zu gering, so bleibt eine kleine Menge Eisen in Lösung, doch nicht so viel, dass die elektrolytische Ausfällung des Nickels dadurch beeinträchtigt würde. Die zu verwendende Lösung von phosphorsaurem Natron ist am besten eine

*) American Journ. of science and arts [3] **14,** 178. Von den Verf. eingesandt.

**) Nach Angabe der Verf. schon bei Erzen, welche mehr als 3 Proc. Nickel enthalten.

gesättigte; erhitzt man sie vor dem Zusatze, so erspart man sich das Kochen der Flüssigkeit mit dem sehr voluminösen Niederschlage. Der Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd soll sich trotz seines wenig Vertrauen erweckenden Aussehens mit Hülfe der Luftpumpe leicht filtriren lassen.

Als Vorzüge ihrer Methode heben die Verf. hervor:

1) Die grössere Concentration der Lösung gegenüber der bei den üblichen Trennungsmethoden zulässigen. Die Verf. geben an, dass die Lösung bei ihrem Verfahren 10—15 g Eisenoxyd in 500 cc enthalten dürfe. Man könne deshalb bei nickelarmen Erzen grössere Mengen in Arbeit nehmen.

2) Eine grosse Zeitersparniss. Acht bis zehn Stunden nach dem Abwägen des Erzes kann das Nickel gewogen werden. Die Zeitersparniss wird besonders auf zwei Ursachen zurückgeführt. Erstlich erfordert die Abscheidung des Eisens als Phosphat weniger Sorgfalt als die gewöhnlich übliche durch basische Fällung und zweitens ist es bei der Fällung des phosphorsauren Nickeloxyduls durch Kalilauge weder nöthig die Lösung zu concentriren, noch alles Ammon zu verjagen, wie bei der Fällung als Nickeloxydulhydrat. Ein unerwarteter Vortheil wird endlich noch darin gefunden, dass das Nickel aus der Lösung des Phosphates durch den elektrischen Strom rascher als gewöhnlich abgeschieden wird. Die Verwendung eines zu starken Stromes ist nicht günstig, da sich sonst das Nickel in schwarzem, schwammigem Zustande abscheidet, wodurch leicht Verluste entstehen.*)

Trotz der gerühmten Vorzüge halte ich das neue Verfahren nicht für besonders empfehlenswerth; bei sehr nickelarmen und eisenreichen Substanzen allerdings kann es vielleicht unter Umständen mit Vortheil angewandt werden. Der Angabe der Verf., das phosphorsaure Eisenoxyd lasse sich trotz seines wenig Vertrauen erweckenden Aussehens mit Hülfe der Luftpumpe leicht filtriren, sind die bisherigen damit im Widerspruche befindlichen Angaben entgegenzustellen (vergl. z. B. Mohr, diese Zeitschrift 2, 251), nach welchen es namentlich stark bezweifelt werden muss, dass der Niederschlag sich befriedigend auswaschen lässt. Die Angabe der Verf., dass bei Substanzen, welche mehr als 3 % Nickel enthalten, eine zweimalige Fällung des Eisens nöthig ist, kann diesen Zweifel nur bestärken.

*) Vergl. hierzu die Erfahrungen von Schweder diese Zeitschr. 16, 344 ff.

Auch die von den Verf. angegebenen analytischen Belege sind nicht geeignet, alle Zweifel hinsichtlich der neuen Methode zu zerstreuen. Ich theile diese Belege nachstehend mit:

Eine Lösung, welche 0,3750 g Ni als Chlorür und 1,1830 g Fe als Chlorid enthielt, wurde auf 250 cc gebracht.

	Gefunden	Berechnet	Wiedergef. Proc. des angew. Ni
In 100 cc davon	0,1486 g	0,1500 g	99,06*)
« « « «	0,1490 «	0,1500 «	99,33
« 50 « «	0,0748 «	0,0750 «	99,73

Untersuchungen von nickelhaltigen Erzen nach dem neuen Verfahren einerseits und nach dem älteren — Trennung des Eisens vom Nickel durch basische Fällung mit essigsaurem Natron — andererseits:

Gefunden Ni in Procenten:

Trennung des Fe von Ni mit basischer Fällung		Neue Methode
	Erz No. 1.	
2,08		2,15
2,37		
	Erz No. 2.	
7,79		7,22
		7,41
	Pyrrhotit.	
0,32		0,33
0,29		0,25

Zur elektrolytischen Bestimmung des Mangans, Nickels, Zinks und Bleies. Alf. Riche**) hat seine Erfahrungen über die Bestimmung der genannten Metalle auf elektrolytischem Wege mitgetheilt.

Hinsichtlich des Mangans lagen bisher nur die Angaben von C. Luckow***) vor. Nach dessen Versuchen wird das Mangan durch den elektrischen Strom aus durch Salpetersäure saurer Lösung als Superoxyd am positiven Pole vollständig ausgefällt. Enthält die Lösung Spuren von Mangan, so färbt sich dieselbe in Folge der Bildung von Manganoxydsalz oder Uebermangansäure am genannten Pole intensiv violettroth. Es ist dies eine äusserst empfindliche Reaction auf Mangan, die auch

*) Bei diesem ersten Versuch war die Lösung des phosphorsauren Natrons vor der Essigsäure zugesetzt worden.

**) Compt. rend. 85, 226.

***) Diese Zeitschrift 8, 24.

bei Gegenwart geringer Mengen Chlor eintritt. Weinsäure, Oxalsäure, Milchzucker und ähnliche leicht oxydirbare organische Körper, ferner leicht höher oxydirbare Oxyde; z. B. Eisenoxydul, verzögern sowohl die Bildung des Superoxydes als auch das Eintreten der Violettfärbung.

Riche bestätigt diese Angaben im Wesentlichen vollkommen; nach seinen Versuchen lässt sich das Mangan durch elektrolytische Abscheidung als Superoxyd und Wägung als Oxyduloxyd — nach vorherigem Glühen — genau bestimmen, sowohl wenn es allein in schwefelsaurer oder salpetersaurer Lösung vorhanden ist, als auch wenn gleichzeitig Kupfer, Nickel, Kobalt, Zink, Magnesia, Thonerde und Salze der alkalischen Erden und Alkalien vorhanden sind, nicht aber wenn eine grössere Menge Eisen zugegen ist; das Superoxyd wird dann zu Oxydul reducirt und bleibt in Lösung. Das Eisen ist daher vor der elektrolytischen Abscheidung des Mangans zu entfernen — nach des Verfassers Rath mit kohlensaurem Baryt.

Enthält eine Lösung nur Mangan als schwefelsaures Salz, so verfährt man folgendermaassen:

Die Flüssigkeit wird in den als positiver Pol dienenden Platintiegel gebracht, welcher in einem Wasserbade auf 70—90° C. erwärmt wird; als negative Elektrode dient eine Platinspirale. Zur Erzeugung des Stromes benutzte der Verfasser 1—2 Bunsen'sche Elemente. Ist nur wenig Mangan vorhanden, so genügt 1 Element.

50 cc einer Lösung lieferten nach dem Abdampfen und Glühen 0,5 mg Manganoxyduloxyd. 50 cc dieser Lösung wurden der Einwirkung des elektrischen Stromes unterworfen. Der positive Pol überzog sich mit Manganhyperoxyd; die abgegossene Flüssigkeit wurde zur Trockne verdampft. Der Rückstand lieferte beim Schmelzen mit kohlensaurem Natron durchaus keine Färbung.*)

Um der Frage über das Vorkommen des Mangans im Blute näher zu treten, wurden zwei Portionen fibrinfreien Blutes von je 500 g abgewogen. Eine davon wurde direct eingeäschert, zur anderen setzte man vorher 1 cc einer Manganlösung von bekanntem Gehalt, entsprechend 1 mg Manganoxyduloxyd. Die erste lieferte weniger als 1 mg, die zweite 1,5—2 mg als man die Lösung der Asche elektrolysirte.

*) In seiner Mittheilung in den Compt. rend. bezieht sich Riche auf eine mir bis jetzt noch nicht zu Gebote stehende wie es scheint als Monographie gedruckte ausführlichere Abhandlung, welche wohl mehr analytische Belege enthalten wird.

Auch die Angabe Luckow's, dass sich, wenn nur Spuren von Mangan in einer Lösung vorhanden sind, unter dem Einflusse des Stromes eine violettrothe Färbung zeigt, bestätigt Riche. Er sagt: Eine Flüssigkeit, welche 1 Millionstel Gramm Mangan enthält, färbt sich durch die Einwirkung des Stromes in der Kälte deutlich rosenroth, ja selbst bei zehnfacher Verdünnung ist die Färbung noch wahrzunehmen.

Ueber die elektrolytische Abscheidung des Nickels sind schon mehr Erfahrungen gesammelt;*) dieselbe geschieht bekanntlich aus ammoniakalischer Lösung; Chlorammonium ist nachtheilig, schwefelsaures Ammon günstig.

Riche hat wiederholt neu-caledonische Erze untersucht, welche neben Nickel, Magnesia und häufig auch noch Kobalt und Mangan enthalten. Er fand, dass der am negativen Pol erhaltene Niederschlag von Nickel (resp. Nickel und Kobalt) häufig Magnesia enthielt. Um einen ganz magnesiafreien Niederschlag zu bekommen, räth er deshalb den erst erhaltenen in Salpetersäure zu lösen, durch Abdampfen mit Schwefelsäure die überschüssige Salpetersäure zu verjagen, mit Ammon zu übersättigen und dann neuerdings zu elektrolysiren.

Bezüglich der elektrolytischen Bestimmung des Zinkes sind genauere Mittheilungen bis jetzt nur von Parodi und Mascazzini**) gemacht worden. Ihren Angaben zu Folge wird das Zink durch den elektrischen Strom in compacter zur Wägung geeigneter Form abgeschieden, wenn es sich als Sulfat in Lösung befindet und letztere einen Ueberschuss von essigsaurem Ammon enthält. Die Lösung darf kein Eisen und Blei enthalten. Riche fällt aus essigsaurer, viel essigsaures Ammon enthaltender Lösung. Die schwefelsaure oder salpetersaure Zinklösung wird mit Ammoniak übersättigt, bis sich der anfangs entstehende Niederschlag von Zinkoxydhydrat wieder gelöst hat, dann mit Essigsäure im Ueberschuss versetzt und in der Kälte der Strom durchgeleitet; das Zink setzt sich sehr fest auf dem als negative Elektrode dienenden Platincylinder oder Platinblech ab.

Bei Messinganalysen kann man zunächst aus saurer Lösung das Kupfer elektrolytisch abscheiden, dann das Eisen durch Ammon ausfällen, filtriren und schliesslich im Filtrate das Zink wie angegeben elektrolytisch bestimmen.

---

*) Vergl. diese Zeitschrift **11**, 10; **15**, 303, 338; **16**, 344.

) Vergl. diese Zeitschrift **16, 469.

Das Blei wird, wie Luckow bereits gezeigt hat,*) durch den elektrischen Strom aus saurer Lösung als Superoxyd am positiven Pole abgeschieden. May hat später nachgewiesen,**) dass sich hierauf in der That eine genaue quantitative Bestimmung des Bleis gründen lasse, indem man das elektrolytisch abgeschiedene Bleihyperoxyd durch Erhitzen in Bleioxyd überführt und als solches wägt. Nach den Mittheilungen von Parodi und Mascazzini***) wird das Blei (wahrscheinlich als Metall) in compacter Form durch den Strom abgeschieden, wenn es sich bei Gegenwart von essigsaurem Alkali als Tartrat in alkalischer Lösung befindet.

Riche verfährt zur Abscheidung des Bleies folgendermaassen. Ist dasselbe allein in salpetersaurer Lösung vorhanden, so bringt man dieselbe in die als positive Elektrode dienende Platinschale und unterwirft sie der Einwirkung eines Elementes in der Kälte oder in der Wärme. Das Bleisuperoxyd lagert sich in Form eines festhaftenden Ueberzuges vollständig auf dem positiven Pole ab. Die Flüssigkeit entfernt man, ohne den Strom zu unterbrechen, mittelst eines Hebers und ersetzt sie durch Wasser. Man wascht noch zwei bis dreimal mit Wasser nach, trocknet die vorher gewogene Schale sammt dem Niederschlage bei 110^0 und wägt. In 5 Stunden wurden 400 mg, während einer Nacht 2 g niedergeschlagen. Selbst aus einer Lösung, welche nur 2 Hundertstel Milligramm Blei enthielt, wurde dasselbe auf diese Weise völlig abgeschieden.

Die Abscheidung des Bleies wird nicht beeinträchtigt durch die Anwesenheit grösserer Mengen von Silber, Eisen, Zink, Nickel, Kobalt, Thonerde, Magnesia, alkalischen Erden und Alkalien.

Dass sich die Analyse der Bronzesorten (Legirungen, welche gewöhnlich Zinn, Kupfer und kleine Mengen von Zink, Blei und Eisen enthalten) durch Anwendung der elektrolytischen Methode sehr vereinfacht, ergibt sich aus dem Vorstehenden von selbst. Nachdem man das Zinn als Metazinnsäure abgeschieden hat, fällt man durch den Strom gleichzeitig das Kupfer als Metall am negativen, das Blei als Superoxyd am positiven Pol. Aus der von Kupfer und Blei befreiten Flüssigkeit entfernt man das Eisen mittelst Ammons und schlägt dann in der vom Eisenniederschlag abfiltrirten Lösung das Zink elektrolytisch nieder.

---

*) Vergl. diese Zeitschrift 8, 24 und 11, 1.

**) Diese Zeitschrift 14, 347.

***) Diese Zeitschrift 16, 469.

Zur Bestimmung der Kohlensäure in kohlensauren Salzen neben gleichzeitig vorhandenen schwefligsauren und unterschwefligsauren Salzen empfiehlt Egidio Polacci*) die Substanz in einem der zu Kohlensäurebestimmungen üblichen Apparate durch saures weinsteinsaures Kali zu zersetzen, zuletzt unter gelinder Erwärmung. Es werde in diesem Falle nur die Kohlensäure ausgetrieben, die schwefligsauren und unterschwefligsauren Salze dagegen erlitten keine Zersetzung. Zur Trocknung durchstreicht die entweichende Kohlensäure ein in geeigneter Weise angebrachtes Röhrchen, das mit Schwefelsäure getränkte Bimssteinstücke enthält.

Zur Nachweisung der Salpetersäure bringt David Lindo**) die bekannte Reaction mit Phenol und Schwefelsäure neuerdings in Vorschlag. Schon 1864 hat H. Sprengel***) diese empfindliche Reaction zur Nachweisung der Salpetersäure und des Phenols empfohlen und sie ist seitdem längst in die Lehrbücher †) aufgenommen worden und hat sich allgemein eingebürgert.

Ueber die Einwirkung eines Kupfer-Zinkelementes auf chlorsaures und überchlorsaures Kali haben T. E. Thorpe und Herbert Eccles ††) Versuche angestellt. Sie bedienten sich dabei des Gladstone-Tribe'schen Kupferzinkelementes, †††) welches Thorpe schon früher zu Reductionsversuchen mit Erfolg benutzt hatte. Kocht man eine gewogene Menge chlorsauren Kalis in verdünnter wässeriger Lösung mit diesem Elemente, so erfolgt unter Abscheidung von Zinkoxydhydrat vollständige Reduction zu Chlorkalium. Filtrirt man die Lösung und versetzt sie mit salpetersaurem Silberoxyd, so erhält man einen Niederschlag von Chlorsilber, dessen Gewicht der Theorie entspricht.

Als Belege führen die Verfasser folgende Versuche an:

I. 0,3895 g KO, ClO_5 wurden in Wasser gelöst und 10—15 Minuten lang mit einem aus 10 g Zinkfolie hergestellten Kupferzinkelemente

*) Gazz. chim. italian. 7, 400. Vom Verfasser eingesandt.

**) Chem. News 36, 155.

***) Diese Zeitschrift 3, 115.

†) Vergl. z. B. R. Fresenius, Anleitung zur qualitat. chem. Analyse 14. Aufl. p. 249.

††) Journ. of the chem. soc. [new series] 14, 856.

†††) Dieses Kupferzinkelement stellt man dar durch Behandeln von Zinkfolie mit einer verdünnten (etwa 1procentigen) Lösung von Kupfervitriol. Die Zinkfolie wird durch niedergeschlagenes Kupfer schwarz gefärbt. Nach dem Waschen und Trocknen ist das Kupferzinkelement zum Gebrauch fertig. (Vergl. Chem. News 27, 103.)

gekocht. Die filtrirte Lösung erforderte 31,80 cc Zehntelnormal-Silberlösung.

II. 0,3732 g KO, ClO_5 wurden in gleicher Weise behandelt. Das Filtrat erforderte 30,35 cc Zehntelnormal-Silberlösung.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
Chlor	28,98	28,86	28,96.

Auf überchlorsaures Kali wirkt das Kupferzinkelement nicht ein. Eine wässerige Lösung dieses Salzes kann unbegrenzt lange Zeit mit dem Kupferzinkelement gekocht werden ohne dass Reduction eintritt. Die Chlorsäure lässt sich auf diese Weise neben der Ueberchlorsäure sowohl qualitativ erkennen als auch quantitativ bestimmen.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

C. Neubauer.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Extraction des Caffeïns. Nach P. Cazeneuve und O. Caillol*) übergiesst man schwarzen Thee mit seinem 4fachen Gewicht siedenden Wassers, setzt, sobald die Blätter erweicht sind, das gleiche Gewicht von frisch gelöschtem Kalk hinzu, mischt und trocknet das Ganze im Wasserbade ein. Der trockene Rückstand wird dann mit Chloroform erschöpft und das Chloroform abdestillirt. Man erhält auf diese Weise ein Gemenge von Caffeïn und einer harzigen chlorophyllhaltigen Substanz. Den Rückstand nimmt man sodann mit siedendem Wasser auf, filtrirt durch ein angefeuchtetes Filter, verdunstet das Filtrat vorsichtig im Wasserbade und erhält sofort eine schöne Krystallisation von weissem seidenglänzendem Caffeïn.

Alkohol in Mischungen und besonders neben Methylalkohol nachzuweisen. Riche und Bardy**) gründen ihr Verfahren auf die Thatsache, dass Aldehyde die rothe Farbe des Fuchsins in Violett überführen.

Acetaldehyd bildet sich unter sehr mannigfachen, das Aldehyd der Ameisensäure aber nur unter gewissen Bedingungen aus den betreffenden

*) Bullet. de la soc. chim. de Paris, 1877 p. 199.

) Aus Répertoire de Pharm. durch Pharm. Zeitschrift f. Russland **16, 295.

Alkoholen. Wird Aethylalkohol mit übermangansaurem Kali und Schwefelsäure destillirt, so entsteht Aldehyd, welches Fuchsin in Violett überführt, dagegen verhält sich das Destillat von Methylalkohol hierbei indifferent.

Das Verfahren ist folgendes: Einige Cubikcentimeter der zu untersuchenden Flüssigkeit werden mit Schwefelsäure destillirt und dem Destillate einige Cubikcentimeter übermangansaures Kali und einige Tropfen Schwefelsäure zugesetzt. Trübt sich die Flüssigkeit nach 1—2 Minuten, so wird dieselbe durch unterschwefligsaures Natron entfärbt. Eine sehr verdünnte Fuchsinlösung tropfenweise hinzugefügt, geht sofort in Violett über und zwar ist diese Färbung um so intensiver, je mehr Alkohol vorhanden war. Man soll $^1/_{1000}$ Alkohol durch dieses Verfahren nachweisen können.

Ueber den Gerbstoff des Weins (Oenotannin). Um den Gerbstoff der Weine rein zu gewinnen muss nach A. Gautier*) zunächst der rothe Farbstoff entfernt werden. Zu diesem Zweck sättigt man den Wein fast genau, jedenfalls unter Vermeidung eines Ueberschusses, mit verdünnter Natronlauge und fügt sodann dem neutralisirten Wein 15 % Salmiak hinzu. Die nach dem Filtriren fast farblose Flüssigkeit versetzt man mit frisch gefälltem kohlensaurem Kupferoxyd, giesst nach 2 Tagen ab, wäscht bei Luftabschluss mit kohlensäurehaltigem Weingeist aus und zersetzt die in Wasser suspendirte Masse mit Schwefelwasserstoff. Nach dem Erhitzen auf 100° wird filtrirt. Das fast farblose, kaum rosenroth gefärbte Filtrat wird im Vacuum verdunstet, der gebliebene Rückstand mit Aether aufgenommen und dieser unter einer mit Kohlensäure gefüllten Glocke neben Schwefelsäure verdunstet.

Hierbei hinterbleibt das Oenotannin in der Form farbloser oder kaum rosaroth gefärbter Häutchen. Es schmeckt adstringirend, löst sich in Wasser, Alkohol und Aether, wird aber aus der wässerigen Lösung nur schwierig durch Leim gefällt. Alkalien bräunen das Weintannin, Eisenoxydsalze fällen es bouteillengrün. Silbersalze werden in der Wärme bei Gegenwart von Ammon reducirt, nicht aber die alkalischen Kupferlösungen. Hat man den Gerbstoff jedoch vorher lange mit verdünnter Salzsäure gekocht, so erfolgt mit alkalischer Kupferlösung eine starke Reaction. Nach dem Verhalten zu Eisenoxydsalzen, scheint sich das Oenotannin der Moringerbsäure, Catechugerbsäure, Chinagerbsäure etc., welche bei der trocknen Destillation Brenzcatechin liefern, zu nähern.

---

*) Bullet. de la soc. chim. de Paris 1877 p. 496.

Aus dem Verhalten des Oenotannins an der Luft, sowie aus der Thatsache, dass man den rothen Farbstoff der Weine durch reducirende Agentien in eine farblose Substanz verwandeln kann, zieht Gautier den Schluss, dass das Weinroth nichts weiter ist als eines der vorübergehenden Oxydationsproducte des Oenotannins. Gautier bezweifelt es ferner, dass der Gerbstoff und Farbstoff in allen Weinen der gleiche ist, obwohl sie in ihren Eigenschaften nahe übereinstimmen.

In seiner letzten Publication über den Wein (La Sophistication des Vins 1877) beschreibt A. Gautier ein sehr umständliches, volumetrisches Verfahren zur Bestimmung des Weintannins, welches auf der Sauerstoffabsorption einer ammoniakalischen Lösung von weingerbsaurem Kupferoxyd beruht. Dieses Verfahren ist nach V. Griessmayer*) nicht dazu angethan, die bisherige Methode zu verdrängen, kann aber möglicherweise zu einer getrennten Bestimmung von Farb- und Gerbstoff führen. Gautier fügt zu 100—200 cc Wein 1—2 g frisch gefälltes kohlensaures Kupferoxyd, schüttelt lebhaft, giesst ein gleiches Volum Alkohol zu und überlässt sodann die Mischung 12—20 Stunden der Ruhe. Alle Gerbsäure schlägt sich hierbei als unlösliches Kupfertannat nieder; der Farbstoff scheint sich auch mit dem Kupfer zu verbinden, bleibt aber löslich. Man filtrirt und wäscht mit Weingeist enthaltendem Wasser so lange nach, bis es farblos abläuft. Während nun Gautier den Niederschlag nach seiner Methode weiter behandelt, überlässt er das Filtrat und mit ihm den Farbstoff sich selbst.

Es scheint nun nach Griessmayer ohne Schwierigkeit, in diesem Filtrat den Farbstoff zu bestimmen. Man dampft auf $^1/_3$ ein um allen Alkohol zu verjagen, verdünnt, setzt Schwefelsäure und Indigcarmin hinzu und titrirt mit Chamäleon wie gewöhnlich. Sollte das Kupfer Unbequemlichkeiten verursachen, so lässt es sich wohl durch H_2S vorher entfernen.

Nachweis freier Schwefelsäure im Weine und im Essig. Zu diesem Zweck verfährt man nach Nessler**) in folgender Weise. 30—40 cm lange Filtrirpapierstreifen werden senkrecht so aufgehängt, dass das untere Ende in die zu untersuchende Flüssigkeit taucht. Letztere steigt nun in dem Papierstreifen in die Höhe. Da freie Schwefelsäure nicht austrocknet, so concentrirt sie sich an der oberen Grenze, bis zu welcher die Flüssigkeit aufsteigt. Nach 24 Stunden wird der Papier-

*) Dingler's polyt. Journ. 225, 91.

**) Pharm. Centralhalle 1877 p. 329.

streifen getrocknet und bis 100⁰ (nicht darüber, also im Wasserbade) erwärmt. Bei Gegenwart von freier Schwefelsäure wird das Papier an der Stelle jener erwähnten Grenze braun bis schwarz und oft ganz brüchig. Durch kleine Zuckermengen nimmt die Reaction an Empfindlichkeit zu. Bei einem Zuckergehalt über 0,5 % verliert jedoch die Reaction an Empfindlichkeit. Bei einem Zuckergehalt von 1—2 % trat die Reaction erst bei einem Gehalt von 0,04—0,08 % Schwefelsäure deutlich hervor. — Bei gerichtlichen Untersuchungen müssen natürlich die Basen in dem Weine und die Schwefelsäure quantitativ bestimmt werden.

---

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Ueber einen Apparat zur bequemeren Bestimmung des Stickstoffs nach Dumas' Methode. Dieser von Zulkowsky*) beschriebene Apparat besteht, wie die Fig. 7 auf Taf. III zeigt, aus 2 Röhren A und B, welche eine innere Weite von etwa 18 mm und eine Länge von etwa 58 mm haben. Ein jedes Rohr ist an seinem unteren Ende etwas ausgezogen, so dass der innere Durchmesser an der engsten Stelle a und a_1 ca. 9—10 mm beträgt. Von da erweitert sich das Ende (b und b_1) trichterartig bis auf einen inneren Durchmesser von circa 11—12 mm. Man gelangt zu dieser Form sehr leicht, wenn man das Glasrohr bei a in entsprechender Weise auszieht und den gestreckten Theil an jener Stelle abschneidet, wo sich muthmaasslich ein innerer Durchmesser von 11—12 mm vorfindet. In einem Abstande von etwa 44 cm (vom oberen Ende an gerechnet) wird bei c und c_1 ein 4 cm langes Glasröhrchen von 6—7 mm äusserem Durchmesser angelöthet. Das Rohr A ist oben zugeschmolzen und mit einer Cubikcentimetertheilung versehen, die sich bis auf 80 cc erstrecken kann.

Dieses Rohr dient zum Auffangen und Messen des Gases und wird als Messrohr bezeichnet. Das andere ist oben offen, dient zum Einfüllen der Kalilauge und wird Füllrohr genannt.

Beide Röhren werden durch zwei Klammern K und K_1 an ein Stativ befestigt und die unteren Enden durch einen Kautschukschlauch h mit einander verbunden, dessen Kaliber nicht kleiner als etwa 8 mm sein darf.

---

*) Ann. der Chemie **182**, 296.

An dem seitlich befindlichen Röhrchen c_1 des Füllrohrs wird ein kurzes gebogenes, zum Abfluss bestimmtes Glasrohr d mittelst Kautschuk befestigt und zwischen beide ein Quetschhahn e angebracht. An dem Seitenröhrchen c des Messrohres wird ein genügend langer Kautschukschlauch i angebracht, welcher die Verbindung mit dem Verbrennungsrohr herzustellen hat und über welchen ebenfalls ein Quetschhahn geschoben wird. Der letztere soll sich so weit öffnen lassen, dass er nöthigenfalls über das Seitenröhrchen c geschoben werden kann.

Das Verbrennungsrohr wird wie gewöhnlich beschickt aber an seinem offenen Ende mit einem ganz kleinen engen U-förmigen Röhrchen g versehen, an welchem zwei kleine Kugeln angeblasen sind. Dieses Rohr dient zur Sicherheit, damit bei zu träger Gasentwicklung keine Kalilauge übersteigen kann und wird zweckmässig mit einigen Tropfen Quecksilber gefüllt.

Zuerst wird der Apparat mit Kalilauge gefüllt. Dies geschieht derart, dass man die beiden für die Seitenröhrchen c und c_1 bestimmten Kautschukschläuche durch die Quetschhähne geschlossen hält, das Messrohr durch Lösen der Klemmschraube frei macht und so tief als möglich herabsenkt. (Siehe Fig. 8 auf Taf. III.) Nun giesst man in das Füllrohr Kalilauge bis c_1 ein. Die Luft entweicht nach oben ohne Anstand und sollten ja in dem Verbindungsschlauche h einige Luftblasen zu vermuthen sein, so können diese durch Zusammendrücken des Schlauchs mit Leichtigkeit entfernt werden. Hiernach wird das Messrohr in seine frühere Stellung gebracht, mit dem Verbrennungsrohr verbunden und der Quetschhahn f über c geschoben, um die Communication herzustellen. Man entwickelt hierauf durch Erhitzen des Natriumbicarbonats einen Kohlensäurestrom, welcher die Luft zu verdrängen hat.

Dieses Gasgemenge tritt in das Messrohr ein, wobei sich die nach der Absorption der Kohlensäure zurückbleibende Luft in dem oberen Theile desselben ansammelt und in demselben Maasse die Kalilauge in das Füllrohr drängt. Von Zeit zu Zeit wird die angesammelte Luft aus dem Messrohre entfernt und zwar indem man dasselbe in eine nach abwärts gerichtete, geneigte Lage versetzt, wodurch alle Luft durch das Füllrohr entweicht und die Kalilauge in das Messrohr zurücktritt. Bei dieser Luftentleerung muss jedesmal der Verbindungsschlauch h mit den Fingern zusammengedrückt werden, um die in demselben adhärirenden Luftblasen zu beseitigen. Die vollständige Ueberleerung ist nur dann leicht möglich, wenn die Enden beider Röhren ein wenig trichterförmig

geformt und weder diese noch der Verbindungsschlauch zu enge sind. Es ist daher rathsam, nicht unter die früher angeführten Dimensionen herabzugehen. Eine 3—4 malige Ueberleerung ist in der Regel genügend, um die Luft bis auf geringe Spuren zu entfernen, wozu ein Zeitraum von 15 Minuten nöthig ist.

Wenn sich beide Seitenröhrchen c und c_1 in gleichem Niveau befinden und das Füllrohr bis c_1 angefüllt ist, so steht das im Verbrennungsrohr befindliche Gas unter dem Druck der Atmosphäre; sobald aber die Kalilauge über c_1 emporsteigt, addirt sich zu diesem auch noch der Druck dieser Flüssigkeitssäule.

Der angesammelte Stickstoff treibt einen Theil der Kalilauge in das Füllrohr und es ist gut, wenn man den Druck durch zeitweiliges Ablassen der Lauge ermässigt, wozu das Ablassrohr d mit dem Quetschhahn e dient. Ist die Verbrennung beendigt, sämmtliches Stickgas durch Kohlensäure in das Messrohr getrieben, so wird nach erfolgter Schliessung des Quetschhahns f der ganze Apparat von dem Verbrennungsrohr durch Abziehen des Schlauchs bei g getrennt.

Man stellt den Apparat an einen Ort, wo eine ziemlich constante Temperatur herrscht, füllt das Füllrohr mit der gleichen Kalilauge völlig an und senkt in dasselbe ein Thermometer ein. Nach erfolgter Temperaturausgleichung wird die Temperatur der Sperrflüssigkeit notirt und bei dem Seitenröhrchen c_1 soviel derselben abgelassen, bis ihr Stand in beiden Röhren in ein und dieselbe Ebene fällt. Das abzulesende Gasvolum steht nun unter dem Druck einer Atmosphäre.

Aus diesem Volum, der Temperatur der Sperrflüssigkeit, der Tension des Wasserdampfes, dem auf 0^0 reducirten Barometerstand etc. berechnet man wie bekannt das Gewicht des Stickstoffes.

Ueber die Einwirkung alkoholischer Aetzkalilösung auf die ätherartigen Nitrokörper. C. Beckerhinn wendet zur Bestimmung des Stickstoffs im Nitroglycerin ein Verfahren an, welches von der Zersetzung des Nitroglycerins mit alkoholischer Aetzkalilauge ausgeht.

Beckerhinn bewirkt die Zersetzung mit einer genau titrirten $^1/_{10}$ normalen alkoholischen Aetzkalilösung, welche in bedeutendem Ueberschusse angewendet wird, und titrirt nach der Reaction das noch freie Alkali mit $^1/_{10}$ Normal-Oxalsäure zurück. Der Rest soll die Menge des in Kalisalpeter verwandelten $^1/_{10}$ Normal-Alkalis geben, von dem jeder Cubikcentimeter 0,0014 g Stickstoff entspricht.

Das nächste Bedenken, welches F. Hess und J. Schwab*) gegen die Anwendung dieser nach dem ersten Anschein sehr eleganten Methode erheben, besteht in der grossen Veränderlichkeit, welcher alkoholische Aetzkalilösungen an der Luft unterliegen, wobei eine Bildung von Aldehydharz, Ameisensäure und Essigsäure, beziehungsweise von deren Kalisalzen auf Kosten des Sauerstoffes der Luft allmählich von Statten geht.**)

Dass bei der durch die Denitrirung gesteigerten Temperatur, sofern man nicht unter Luftausschluss arbeitet, diese Oxydationsvorgänge noch rascher erfolgen müssen, war schon nach analogen Beobachtungen Arthur Connell's über den Einfluss der Wärme und des gesteigerten Luftzutrittes auf die Veränderung alkoholischer Aetzkalilösung***) vorauszusehen, und es war aus mehreren Gründen interessant, zu erfahren, ob durch die von Beckerhinn empfohlene Anwendung sehr verdünnter Alkalilösung die Oxydation in solchen Grenzen bleibt, dass die Resultate der Analyse durch sie nicht wesentlich beeinflusst werden können.

Zu diesem Zwecke haben die Verf. ein Nitroglycerin aus dem im Sommer 1876 für die Sprengmunition der k. k. Genietruppe eingelieferten, frisch erzeugten Kieselguhrdynamit von Nobel, der Fabrik in Zamky bei Prag entstammend, sowohl nach der Methode von Dumas, als nach jener von Beckerhinn auf seinen Stickstoffgehalt geprüft.

Das Nitroglycerin wurde durch Aether aus dem Dynamite ausgelaugt und nach Verflüchtigung des Aethers unter der Luftpumpenglocke über Chlorcalcium getrocknet.

Die Stickstoffbestimmung nach Dumas haben die Verf. im allgemeinen mit jenen Modificationen vorgenommen, welche von einem derselben schon vor vier Jahren erprobt und empfohlen worden sind.†) Die Gesammtlänge der Beschickung des Verbrennungsrohres betrug zudem, um das Nitroglycerin möglichst gut vertheilen zu können, jedesmal 95 cm; die Kupfervorlage bestand, um eine möglichst grosse Oberfläche zu bieten,

---

*) Sitzb. d. k. k. Akad. d. Wissenschaft. 2. Abth. 1877. Von den Verf. eingeschickt.

**) Berthollet (Crell's Ann. 1786, 2, 214). — Chevreul (Recherch. sur les corps gras, 322). — A. Connell (Poggend. 31, 173).

***) New. Edinb. Phil. Journ. 14, 231. — Schweigger's Journ. f. Chem. u. Physik, 68, 15.

†) Mittheilungen über Gegenstände des Artill.- und Geniewesens, herausgegeben vom t. und a. Mil.-Com., Jahrgang 1874, p. 545. — Diese Zeitschrift 13, 257.

aus spiralförmig gewundenen, wiederholt geglühten und im Wasserstoffstrome reducirten Kupferdrahtnetzen nach Fresenius.*)

Dass bei der gegen normale Verhältnisse erheblich vermehrten Gesammtlänge der Beschickung auch ein grösserer absoluter Bestimmungsfehler zu berücksichtigen sein werde, war vorauszusehen. Um diesen Fehler in Rechnung zu bringen, wurde zunächst eine Operation durchgeführt, bei welcher statt des Nitroglycerins etwa 0,2 g reinen Glycerins zur Verbrennung gelangten. Die Resultate dieser Bestimmung ergaben sich wie folgt:

Beobachtetes Gasvolum . . .	1,08 cc
Barometerstand	739,32 mm
Temperatur	11° C.
Spannung des Wasserdampfes .	9,75 mm

woraus sich das auf 0° und 760 mm Barometerstand reducirte Gasvolum ergibt zu

0,99 cc

so dass bei jeder der folgenden Bestimmungen ein absoluter Fehler von 0,99 cc von dem jeweiligen reducirten Gasvolum abzuziehen war.

Zwei nach dem Verfahren von Dumas ausgeführte Stickstoffbestimmungen ergaben in dem Nitroglycerin einen Gehalt von 15,72 und 15,65 % Stickstoff.

Bei Anwendung der Methode von Beckerhinn, welche vorerst bis in die kleinsten Details so ausgeführt wurde, wie sie der Autor beschreibt, hat sich zunächst gezeigt, dass in kurzer Zeit, nachdem man das Nitroglycerin in die alkoholische Alkalilösung gebracht hat, die Flüssigkeit sich gelb färbt, trübt und neben einem Salze ein Gerinnsel von gelbbraunen Flocken ausscheidet, welche sich theils an die Glaswände des Gefässes heften, theils aber sich zu Boden setzen.

Nach der Operation ist die Flüssigkeit so intensiv gefärbt, dass eine Verdünnung mit dem halben Volum Wasser, wie sie der Autor vorschreibt, gar nicht zureicht, die Flüssigkeitsfarbe genügend abzuschwächen, um die indicirende Reaction der Lackmustinctur beim Uebergange aus Blau in Roth mit Schärfe wahrnehmen zu können.

Zu diesem Behufe muss vielmehr das drei- bis vierfache Volum Wasser zugesetzt werden, wobei sich auch alle in der Flüssigkeit ausgeschiedenen Substanzen vollständig lösen.

---

*) Anleitung zur quantitativen chem. Analyse. Sechste Auflage.

Die Resultate zweier Stickstoffbestimmungen mit dem bereits nach Dumas untersuchten Nitroglycerin waren nun die folgenden:

1. Bestimmung.

Gewicht der Substanz . . . . 0,3447 g

100 cc $^1/_{10}$ Normalalkali erforderten nach der Denitrirungsoperation 37,7 cc $^1/_{10}$ Normaloxalsäure zur Neutralisirung. Somit wurden bei der Denitrirung 62,3 cc $^1/_{10}$ Normalalkalilösung verbraucht; da nun einem Cubikcentimeter dieser Lösung 0,0014 g Stickstoff entsprechen, berechnet sich hieraus der Stickstoffgehalt des Nitroglycerins mit 0,08722 g, d. i. mit

25,3 %

2. Bestimmung.

Gewicht der Substanz . . . . 0,4485 g

100 cc $^1/_{10}$ Normalalkali erforderten nach der Denitrirungsoperation 16,6 cc $^1/_{10}$ Normaloxalsäure zur Neutralisirung. Somit wurden bei der Denitrirung 83,4 cc $^1/_{10}$ Normalalkalilösung verbraucht, wonach sich der Stickstoffgehalt des Nitroglycerins mit 0,11676 g, d. i. mit

26,0 %

berechnet.

Wenn nun nach der als zuverlässig anerkannten Methode von Dumas der Stickstoffgehalt des Nitroglycerins in zwei Analysen mit

15,72 %

und

15,65 %,

dagegen nach Beckerhinn's Methode der Stickstoffgehalt desselben Nitroglycerins mit

25,3 %

und

26,0 %

gefunden wird; wenn ferner nach allen bisher vorliegenden Untersuchungen analytischer und synthetischer Art, sowie nach der Theorie der salpetersauren Aether das Nitroglycerin in der höchstnitrirten Form (als «Trinitroglycerin») nur

18,5 %

an Stickstoff enthalten kann, so ist wohl klar, dass die Methode von Beckerhinn ganz falsche Resultate liefert.

Das Nitroglycerin, welches dieser Autor in Händen hatte, und von welchem er nach seinen früheren diesbezüglichen Mittheilungen eine Reihe von physikalischen Eigenschaften bestimmt hat, ist somit allem Anscheine

nach ein Körper von bedeutend geringerem Stickstoffgehalte gewesen, als er dem Trinitroglycerin zukommt, so dass nur eben ein eigenthümlicher Zufall die in der mehrfach erwähnten Arbeit als Resultate zweier Beleganalysen angeführten 18,79 % und 18,68 % Stickstoff hat zu Tage fördern können.

Die Ursache des grossen Fehlers, welchen Beckerhinn's Methode der Stickstoffbestimmung involvirt, haben die Verf. in der Zusammenwirkung der folgenden Momente gefunden:

1. Wird bei der Denitrirung des Nitroglycerins durch alkoholische Alkalilösung nicht blos salpetersaures, sondern — und zwar in grossen Mengen — salpetrigsaures Kali gebildet. Der Nachweis der salpetrigen Säure mit Jodkaliumstärkekleister in der mit Wasser stark verdünnten Flüssigkeit zeigte dies in allen Fällen in der auffallendsten Weise.

2. Wird bei der Denitrirung des Nitroglycerins aus dem Alkohol der Alkalilösung zum Theil Essigsäure, zum Theil Ameisensäure gebildet, während ein brauner Körper sich ausscheidet, welcher mit dem Aldehydharze manche Aehnlichkeit hat, obgleich er mit diesem nicht ganz identisch zu sein scheint.

Schon in der Originalflüssigkeit nach der Denitrirung, noch leichter aber in dem Destillate, welches man erhält, wenn die von Alkohol befreite Flüssigkeit mit einem geringen Ueberschusse von Schwefelsäure gekocht wird, ergibt sowohl die Essigätherreaction, als auch die Reaction mit Eisenchlorid die Gegenwart der Essigsäure; durch die Ameisenätherbildung und durch die Reduction von Silberlösung hat sich ebenso deutlich die Gegenwart von nicht unbedeutenden Mengen von Ameisensäure nachweisen lassen.

Oxalsäure konnte nicht nachgewiesen werden.

3. Die Oxydation des Alkohols, möglicherweise auch des Glycerins erfolgt während der Denitrirung und zwar auf Kosten eines Theiles des Sauerstoffes der Gruppe $N\Theta_2$, welche in dem Augenblicke, wo sie von dem Glycerilkerne sich loslösend, zu dem Alkalikerne übergeht, also im status nascens eine hohe oxydirende Kraft besitzt.

Die Verf. haben weiter gefunden, dass auch bei der Denitrirung der andern Nitrokörper, welchen man die Structur salpetersaurer Aether zuschreibt, soferne diese Denitrirung mit alkoholischer Alkalilösung erfolgt, eine Oxydation — zum mindesten eine solche des Alkohols — nebenher läuft.

Bei der Denitrirung der Schiessbaumwolle, der Nitrostärke, des Nitromannites und des Nitrozuckers haben sie wie bei jener des Nitroglycerins die Bildung von salpetrigsaurem Kali, von Essigsäure, Ameisensäure und von einem dem Aldehydharze ähnlichen Körper beobachtet.

4. Wird nach der Denitrirung nur die Menge des Stickoxydes, beziehungsweise des Ammoniaks bestimmt, welche aus dem gebildeten Kaliumnitrat und Kaliumnitrit sich ergibt, wie es von einem der Verf. schon vor vier Jahren*) angegeben wurde, so haben diese Nebenreactionen auf das Resultat der Stickstoffbestimmung keinen schädigenden Einfluss.**)

Soll aber nach der Vorschrift Beckerhinn's das nicht neutralisirte Alkali titrimetrisch bestimmt werden, so wird der Rest, der nach allem Erwähnten aus essigsaurem und ameisensaurem Kali neben Kaliumnitrat und Kaliumnitrit besteht, einfach als salpetersaures Kali angesehen und der Stickstoffgehalt in Consequenz davon viel zu hoch gefunden.

Das nähere Studium der mit der Denitrirung ätherartiger Nitrokörper verbundenen Vorgänge und der auf diese Art gebildeten Producte behalten sich die Verf. vor.

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Zur quantitativen Bestimmung des Amylums. Zur Ueberführung des Amylums in Zucker gibt R. Sachsse***) folgende Vorschrift: 2,5—3 g bei 100—110° getrocknete Stärke werden in einem Kolben mit 200 cc Wasser und 20 cc Salzsäure 3 Stunden lang am Rückflusskühler in lebhaft kochendem Wasserbade erhitzt. Hiernach ist die Umwandlung eine vollkommene, d. h. keine Abänderung des Verhältnisses, welches zwischen Wasser, Säure, Zeit und Wärme besteht, vermag aus einem bestimmten Gewicht Stärke mehr Dextrose zu erzeugen, als bei Einhaltung obiger Regeln erzeugt wird. Die angegebenen Volumina sind indess keineswegs ängstlich genau einzuhalten. Man macht sich einfach an dem Bauche des Kolbens eine Marke bis wohin die 200 cc Wasser reichen, spült die Stärke hinein und setzt dann soviel Wasser zu, bis die Marke erreicht ist. Nach Beendigung der Säurewirkung erhält man eine farblose Flüssigkeit, die bei Anwendung von Kartoffelstärke nur noch wenige Milligramme eines festen Rückstandes suspendirt enthält, welcher abfiltrirt und gewogen wird. Diese Theilchen bestehen, wie die mikroskopische

---

*) Diese Zeitschrift 18, 257.

**) Vergl. Ador und Sauer, dieses Heft p. 153.

***) Chem. Centralbl. 1877 p. 732.

Besichtigung zeigt, aus Zellmembranen, wohl auch höchst geringen Mengen stickstoffhaltiger Stoffe. Das Filtrat von diesem Rückstande wird mit Kali neutralisirt, auf 500 cc gebracht und ist nun zur Bestimmung des Zuckers fertig. Die Zuckerbestimmungen führte der Verf. theils nach Fehling's Methode, theils nach seiner Quecksilbermethode*) aus.

Die von Sachsse benutzte Kartoffelstärke enthielt 0,21 % Asche und ergab beim Trocknen zwischen 100 und 110° durchschnittlich 17,7 % Wasser. 40 cc der vom Verf. benutzten Quecksilberlösung entsprachen nach neueren Bestimmungen**) 0,1342 g Dextrose anstatt wie früher angegeben 0,15 g.

Aus den mitgetheilten Beleganalysen ergibt sich, dass das Verhältniss der aus der Stärke entstandenen Dextrose zu jener unter allen Umständen wie 108 : 99 ist d. h. man erhält richtige Resultate, wenn man die Dextrose auf die Stärkeformel $C_{36} H_{62} O_{31}$ umrechnet, während andererseits bei Benutzung der Formel $C_6 H_{10} O_5$ immer eine unerklärliche, 1—2 % betragende Differenz bleibt. Unter diesen Umständen und namentlich auch mit Berücksichtigung der Thatsache, dass von den vorhandenen besten Stärkeanalysen keine befriedigend auf die Formel $C_6 H_{10} O_5$, wohl aber viele auf die Formel $C_{36} H_{62} O_{31}$ passen, wird es zweckmässig sein, die alte Stärkemehlformel aufzugeben und in Zukunft die von Naegeli zuerst aufgestellte Formel $C_{36} H_{62} O_{31}$ als richtigen Ausdruck der Zusammensetzung des Amylums gelten zu lassen, namentlich die letztere auch bei analytischen Arbeiten der Berechnung zu Grunde zu legen. Diese Naegeli'sche Formel unterscheidet sich von der bisher üblichen, wenn sie versechsfacht wird, nur durch ein Plus von 1 Mol. $H_2 O$, stimmt aber mit den Resultaten der vorhandenen Analysen besser überein. Ist die Stärkeformel $C_6 H_{10} O_5$ mit dem Moleculargewicht 162, so rechnen sich 180 Gew.-Th. Dextrose auf 162 Gew.-Th. Stärke, oder 100 auf 90 um. Ist dagegen die Stärkeformel $C_{36} H_{62} O_{31}$, so rechnen sich 1080 Gew.-Th. Dextrose auf 990 Gew.-Th. oder 108 auf 99 um. Der Unterschied zwischen den beiden Quotienten $^{90}/_{100}$ und $^{99}/_{108}$ ist allerdings gering, wird aber dennoch bei Amylumbestimmungen fühlbar, da Differenzen von 1—2 % entstehen, je nachdem man den einen oder anderen zur Rechnung benutzt.

Während sich Dextrose und Invertzucker gegen die Fehling'sche Lösung gleich verhalten, verlangen 40 cc der Sachsse'schen Queck-

*) Diese Zeitschr. 16, 121.

**) Sitzungsber. der Naturh. Ges. zu Leipzig 4. Jahrg. p. 25.

silberlösung statt 0,1342 g Dextrose nur 0,1072 g Invertzucker.*) Während nun bei der Kartoffel-, Maranta- und Mais-Stärke nach beiden Methoden sehr nahe dieselben Resultate erzielt wurden, traten bei Reis- und namentlich bei Weizenstärke sehr bemerkbare Differenzen auf. Es würde dies also heissen, dass aus den zwei letztgenannten Stärkearten neben Dextrose noch ein anderer, Quecksilber in stärkerem Maasse reducirender Zucker entstehen müsste, während bei der Maranta- und Maisstärke das Inversionsproduct nur, wie bei der Kartoffelstärke, Dextrose wäre. Nach diesem verschiedenen Verhalten von Stärkearten verschiedener Abstammung bei der Inversion müsste man wohl chemische Unterschiede zwischen ihnen gelten lassen. Die bei verschiedenen Stärkemehlsorten, im Mittel von mehreren Bestimmungen, nach der Kupfermethode I. und nach der Quecksilbermethode II. erhaltenen Resultate sind folgende:

	I.	II.
Marantastärke	98,99	98,66
Maisstärke	98,40	98,02
Reisstärke	96,87	99,06
Weizenstärke	94,40	99,29

Ueber die Beziehungen zwischen der relativen Dichte und dem Stärkegehalt der Kartoffeln und eine neue zur Berechnung des Stärkegehalts der Kartoffeln aus ihrem specifischen Gewichte aufgestellte Tabelle. F. Heidepriem**) hat auf Grund neuer, mit 24 verschiedenen Kartoffelsorten ausgeführter Fundamental-Bestimmungen neue Tabellen zur Bestimmung des Stärkegehalts der Kartoffeln aus ihrem spec. Gewicht berechnet, die ich hier folgen lasse.

Tabelle
zur Bestimmung des Procent-Gehaltes an Stärkemehl und Trockensubstanz in den Kartoffeln aus dem spec. Gewichte derselben.

Specifisches Gewicht.	Stärkemehl.	Trockensubstanz.	Specifisches Gewicht.	Stärkemehl.	Trockensubstanz.
1,060	7,09	14,36	1,064	7,99	15,21
1,061	7,35	14,57	1,065	8,20	15,42
1,062	7,57	14,79	1,066	8,42	15,64
1,063	7,78	15,00	1,067	8,63	15,85

*) Diese Zeitschr. 16, 122.
**) Landwirthsch. Versuchsstationen 20, 1.

Specifisches Gewicht.	Stärke-mehl.	Trocken-substanz.	Specifisches Gewicht.	Stärke-mehl.	Trocken-substanz.
1,068	8,84	16,06	1,107	17,16	24,38
1,069	9,06	16,28	1,108	17,37	24,59
1,070	9,27	16,49	1,109	17,59	24,81
1,071	9,48	16,70	1,110	17,82	25,02
1,072	9,70	16,92	1,111	18,01	25,23
1,073	9,91	17,13	1,112	18,23	25,45
1,074	10,12	17,34	1,113	18,44	25,66
1,075	10,33	17,55	1,114	18,66	25,88
1,076	10,55	17,77	1,115	18,87	26,09
1,077	10,76	17,98	1,116	19,08	26,30
1,078	10,97	18,19	1,117	19,29	26,51
1,079	11,19	18,41	1,118	19,50	26,72
1,080	11,40	18,62	1,119	19,71	26,93
1,081	11,61	18,83	1,120	19,93	27,15
1,082	11,83	19,05	1,121	20,41	27,36
1,083	12,04	19,26	1,122	20,36	27,58
1,084	12,25	19,47	1,123	20,56	27,78
1,085	12,46	19,68	1,124	20,78	28,00
1,086	12,68	19,90	1,125	21,00	28,22
1,087	12,89	20,11	1,126	21,21	28,43
1,088	13,11	20,33	1,127	21,32	28,64
1,089	13,33	20,55	1,128	21,63	28,85
1,090	13,54	20,76	1,129	21,85	29,07
1,091	13,75	20,95	1,130	22,06	29,28
1,092	13,97	21,19	1,131	22,27	29,49
1,093	14,18	21,40	1,132	22,49	29,71
1,094	14,39	21,61	1,133	22,70	29,92
1,095	14,61	21,83	1,134	22,91	30,13
1,096	14,82	22,04	1,135	23,13	30,35
1,097	15,03	22,25	1,136	23,34	30,56
1,098	15,24	22,46	1,137	23,55	30,77
1,099	15,46	22,68	1,138	23,76	30,98
1,100	15,67	22,89	1,139	23,92	31,19
1,101	15,88	23,10	1,140	24,18	31,40
1,102	16,10	23,32	1,141	24,39	31,61
1,103	16,31	23,53	1,142	24,61	31,83
1,104	16,52	23,74	1,143	24,82	32,04
1,105	16,74	23,96	1,144	25,03	32,25
1,106	16,95	24,17	1,145	25,24	32,46

Tabelle
zur Bestimmung des Gehaltes an Stärkemehl und Trockensubstanz in den Kartoffeln aus dem Gewichte von je 5 kg Kartoffeln unter Wasser.

Unter Wasser wiegen je 5 kg Kartoffeln	Procentischer Gehalt an		Unter Wasser wiegen je 5 kg Kartoffeln	Procentischer Gehalt an	
g	Stärkemehl	Trockensubstanz	g	Stärkemehl	Trockensubstanz
630	25,07	32,29	450	15,46	22,68
625	24,80	32,02	445	15,18	22,40
620	24,52	31,74	440	14,92	22,14
615	24,24	31,46	435	14,67	21,89
610	23,97	31,19	430	14,41	21,63
605	23,69	30,91	425	14,16	21,38
600	23,41	30,63	420	13,90	21,12
595	23,14	30,36	415	13,65	20,87
590	22,87	30,09	410	13,39	20,61
585	22,59	29,81	405	13,14	20,36
580	22,32	29,54	400	12,90	20,12
575	22,05	29,27	395	12,64	19,86
570	21,78	29,00	390	12,37	19,59
565	21,51	28,73	385	12,14	19,36
560	21,23	28,45	380	11,89	19,11
555	20,96	28,18	375	11,64	18,86
550	20,70	27,92	370	11,41	18,63
545	20,43	27,65	365	11,14	18,36
540	20,16	27,38	360	10,90	18,12
535	19,89	27,11	355	10,65	17,87
530	19,62	26,84	350	10,40	17,62
525	19,36	26,58	345	10,15	17,37
520	19,09	26,31	340	9,91	17,13
515	18,83	26,05	335	9,66	16,88
510	18,56	25,78	330	9,42	16,64
505	18,30	25,52	325	9,18	16,40
500	18,04	25,26	320	8,93	16,15
495	17,77	24,99	315	8,69	15,91
490	17,51	24,77	310	8,45	15,67
485	17,25	24,47	305	8,21	15,43
480	16,99	24,21	300	8,00	15,22
475	16,73	23,95	295	7,72	14,94
470	16,47	23,69	290	7,48	14,70
465	16,21	23,43	285	7,24	14,46
460	15,95	23,17	280	7,00	14,22
455	15,69	22,91			

Ueber die Nachweisung und quantitative Bestimmung freier Schwefelsäure und Salzsäure in Essig, Citronensaft und ähnlichen Flüssigkeiten. Die von O. Hehner *) hierzu in Vorschlag gebrachte Methode beruht auf Folgendem: Da der Essig, ausgenommen er sei destillirt, nicht allein Essigsäure und Wasser, sondern auch stets Kali- und Natronsalze mit organischen Säuren, sowie Chlornatrium enthält, so ist es natürlich, dass Schwefelsäure und Salzsäure, wenn man sie in kleiner Menge zusetzt, nicht mehr als solche im Essig bleiben, sondern eine aequivalente Menge von Acetat oder Tartrat zersetzen. Befindet sich daher das eine oder andere der beiden letzteren im Ueberschuss, so kann keine Spur von freier Mineralsäure vorhanden sein. Da die organischsauren Salze der Alkalien beim Einäschern in Carbonate übergehen, so kann man mit Sicherheit behaupten, dass, wenn die Asche eines Essigs alkalisch reagirt, derselbe keine freie Mineralsäure enthält. Eine solche konnte ihm zugesetzt sein, aber sie ist durch Zersetzung der Acetate und Tartrate gebunden. Wir haben somit die möglichst einfachste qualitative Probe auf freie Mineralsäuren im Essig. Reagirt die Asche neutral, so ist sehr wahrscheinlich freie Mineralsäure im Essig. Die Menge lässt sich sehr genau auf folgende Weise ermitteln. Setzt man zu einer abgemessenen Menge des fraglichen Essigs ein abgemessenes Volum zehntel-normaler Natronlauge und zwar etwas mehr als nothwendig ist um alle freie Säure abzustumpfen, verdunstet und äschert ein, so gibt die Alkalinität der Asche den Maassstab für die Menge der freien Schwefelsäure oder Salzsäure. Angenommen man hätte 20 cc der Natronlauge gebraucht und, nach dem Einäschern, durch Titration mit einer Säure gefunden, dass die Alkalinität nunmehr 5 cc entspricht, so sind 15 cc der Natronlauge durch die Mineralsäure des Essigs neutralisirt worden. Um den Neutralitätspunkt leichter zu erkennen, bedient man sich der Lackmustinctur als Indicator und operirt wie folgt.

Eine abgemessene Menge z. B. 50 cc Essig versetzt man mit 25 cc Zehntelnormal-Natronlauge (entsprechend 0,2 % Schwefelsäure), verdunstet in einer Platinschale zur Trockne und äschert den Rückstand bei möglichst niedriger Hitze ein. Es ist nicht nöthig, die Asche ganz weiss zu brennen. Nun setzt man zu der Asche 25 cc Zehntelnormal-Schwefelsäure, welche obigen 25 cc Natronlauge entsprechen, erwärmt bis zur vollständigen Austreibung der Kohlensäure, filtrirt, fügt ein Paar Tropfen

*) Archiv der Pharm. 7, 399.

Lackmustinctur hinzu, und ermittelt den Gehalt an überschüssiger Säure durch Zehntelnormal-Natronlauge. Die dazu erforderliche Menge der letzteren gibt direct den Gehalt des Essigs an freier Mineralsäure an, denn 100 cc der Natronlauge entsprechen 0,49 g $S H_2 \Theta_4$.

Wenn mehr als 0,2 % freie Mineralsäure zugegen sind, so kann es sich ereignen, dass 25 cc Natronlauge nicht ausreichen, alle freie Mineralsäure des Essigs abzustumpfen; in solchen Fällen würden 25 cc Natronlauge erforderlich sein das Filtrat zu neutralisiren. Man muss dann eine neue Probe mit einem grösseren Zusatz von Natronlauge z. B. mit 35—40 cc zum Essig anstellen.

Ein Irrthum von 1 cc Natronlauge würde bei 50 cc Essig nur einen Fehler von 0,0098 % an freier Mineralsäure, als $S H_2 \Theta_4$ angenommen, verursachen, aber bei der Ausführung erhält man in der That genauere Resultate, wie die von Hehner mitgetheilten Beleganalysen darthun. Niemals war der Irrthum grösser als 0,0054 % und auch dann nur, wenn die Gesammtmenge der freien Schwefelsäure nicht mehr als 0,025 % betrug. Bei einem Gehalt an Salzsäure fällt der Fehler etwas grösser aus als bei der Schwefelsäure. Die Resultate waren aber immer noch sehr günstig, denn die Differenz zwischen Theorie und Praxis überstieg nicht 0,02 %.

Die Versuche zeigen überdies, dass der Gehalt an freien Mineralsäuren genauer alkalimetrisch, als auf andere Weise bestimmt werden kann.

Reiner destillirter Essig wurde mit essigsaurem Natron versetzt und 100 cc erforderten dann, zur Sättigung der Asche 0,1065 g Schwefelsäure entsprechend 26,62 cc Zehntelnormal-Schwefelsäure.

50 cc dieses künstlichen Essigs wurden mit 12,5 cc Zehntelnormal-Schwefelsäure versetzt und eingeäschert. Die Asche reagirte nicht nur neutral, sondern schwach alkalisch, was, wie man erwartete, die Abwesenheit freier Schwefelsäure im Essig bewies. Die Alkalinität entsprach 0,0085 g Schwefelsäure; die Rechnung verlangte 0,0065 g Schwefelsäure.

Zu 50 cc desselben Essigs setzte man 6,25 cc Zehntelnormal-Schwefelsäure. Die Alkalinität entsprach 0,0643 % Schwefelsäure anstatt 0,0565 %.

Zu 50 cc desselben Essigs setzte man 3,13 cc Zehntelnormal-Schwefelsäure. Alkalinität der Asche = 0,0776 % Schwefelsäure, statt 0,081 %.

Die aus diesen Versuchen zu ziehenden Schlüsse ergeben sich von selbst. Die Alkalinität einer Asche nimmt genau in dem Verhältniss ab, wie die Menge der zugesetzten Säuren steigt; und alkalische Asche ist das sicherste Zeichen, dass der Essig keine freie Schwefelsäure enthält.

Ueber Fettbestimmungen in der Milch mittelst des Lactobutyrometers. F. Schmidt und B. Tollens*) haben das Lactobutyrometer von Marchand einer wiederholten Prüfung unterworfen.

Zu diesem Zwecke haben die Verf. den Fettgehalt von 30 verschiedenen Kuhmilchproben gewichtsanalytisch und nach der Methode von Marchand bestimmt, und es ist ihnen gelungen, die erforderlichen Bedingungen bei den Manipulationen mit dem Lactobutyrometer näher zu präcisiren, und Formeln aufzustellen, nach denen die Abweichungen im allerschlimmsten Falle 0,2 %, in der weitaus grössten Zahl der Proben dagegen nicht 0,1 % von den analytisch gefundenen betragen.

Bekanntlich werden zur Marchand'schen Probe in das Lactobutyrometer, d. h. eine 40 cc haltende calibrirte Glasröhre, 10 cc Milch gebracht, mit einigen Tropfen Natronlauge, dann mit 10 cc Aether, endlich 10 cc Alkohol geschüttelt, und dann das Ganze in 40⁰ warmes Wasser gebracht, worauf sich über der unteren Hauptmenge der Flüssigkeit eine je nach dem Fettgehalt grössere oder kleinere Schicht einer Lösung der Butter in Aether oben absetzt, welche gemessen wird, und woraus man nach den von Marchand gegebenen Formeln oder auf mechanische Weise mittelst einer von Salleron construirten Ablesevorrichtung den Gehalt von Butter in 100 cc erfährt.

Bei Anwendung von nach Marchand's Angaben construirten Röhren, sowie eines von Salleron bezogenen Instrumentes fanden die Verf. bedeutende Differenzen mit dem analytisch bestimmten Fettgehalt, so zeigte Milch von normalem Gehalt mit dem Lactobutyrometer (unter Anwendung von 92procentigem Alkohol) bis 0,6 % Fett zu viel, sehr fettreiche Milch (Gemenge von Milch und Rahm) dagegen sogar bis 8 % zu wenig Fett, wenn mit der Marchand'schen Zahl aus den Zehntel-Cubikcentimetern der Fettschicht die Butter berechnet wurde.

Die Verf. bemerkten, dass die Abscheidung des Fettes mit dem vorgeschriebenen Alkohol von 86—90 Vol. Proc. nicht so leicht von Statten geht, wie mit Alkohol von 91—93 %, und besonders, dass die Temperatur, bei welcher man abliest, von grossem Einfluss auf die Resultate ist, indem, falls die Röhre zu warm bleibt, ein grosser Theil der Fettschicht in der darunter befindlichen alkoholisch-ätherischen Schicht gelöst bleibt, und die Fettschicht unter besonderen Umständen sogar ganz verschwinden kann.

---

*) Centralblatt f. Agriculturchemie 12. Von d. Verf. eingeschickt.

Die Verf. haben stets Alkohol von 92° Tr. angewandt und nach dem Erwärmen und Abscheiden der Fettschicht den ganzen Apparat einige Zeit in Wasser von 20° C. getaucht.

Die so erhaltenen Zahlen in $^1/_{10}$ cc, welche mit 10 cc Milch erhalten worden sind, haben sie mit den analytisch gefundenen Fettgehalten derselben Milch graphisch zusammengestellt und gefunden, dass letztere von 1—4,3 % und von 8—21 % Fett (Rahm) gerade Linien, zwischen 4,3 und 8 % dagegen eine schwach gebogene Curve bilden.

Algebraisch wurden folgende Formeln gefunden, mittelst welcher man aus den Zehntel-Cubikcentimetern der Fettschicht (oder a) den Gehalt in 100 cc Milch an Fett (oder P) und hieraus, mit Zuhülfenahme des spec. Gew. der Milch, den eigentlichen Procentgehalt findet:

Für 1—4,3 g in 100 cc ist $P = a \times 0{,}204 + 1{,}135$
« 4,3—5 « « 100 « « $P = a \times 0{,}216 + 1{,}135$
« 5—6 « « 100 « « $P = a \times 0{,}354 - 1{,}42$
« 6—8 « « 100 « « $P = a \times 0{,}496 - 4{,}40$
« 8—21 « « 100 « « $P = a \times 0{,}497 - 4{,}36$

Die mit Hülfe dieser Zahlen berechneten Fettprocente zeigen mit den analytisch ermittelten nie Differenzen, welche 0,2 % erreichen, und in 22 von den 30 Bestimmungen bleiben sie unter 0,1 %, und zwar bald in positivem, bald in negativem Sinne, so dass man sagen kann, fast $^3/_4$ der Bestimmungen nähern sich den wahren Fettgehalten auf — + 0,05 % und bei $^1/_4$ derselben ist die Differenz — + 0,1 %.

Es sind mehrere Bestimmungen mit dem Lactobutyrometer recht gut in $^1/_4$ Stunde nebeneinander auszuführen; das Material und die Apparate sind nicht kostbar, und die Manipulationen erfordern zwar Sorgfalt, aber kaum theoretische Kenntnisse, so dass die Lactobutyrometerprobe der allgemeinsten Anwendung fähig ist.

Von wissenschaftlich arbeitenden Chemikern verdient sie, als werthvolle Controlbestimmung ausgeführt zu werden, und in vielen Fällen kann sie die umständliche Fettbestimmung durch Verdampfen der Milch mit Sand, Extrahiren mit Aether, Verdampfen des Aethers u. s. w. völlig ersetzen.

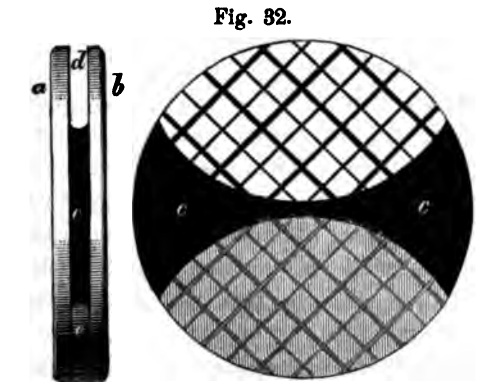
Zur Completirung der Angaben des Lactodensimeters ist das Lactobutyrometer brauchbar, indem sofort dadurch erwiesen wird, ob die Milch abgerahmt, und so vielleicht ihr spec. Gewicht beeinflusst gewesen ist.

Die Verf. bringen schliesslich einen Auszug aus einer später zu gebenden Tabelle, welche die oben näher beleuchtete Rechnung zu umgehen erlaubt:

Zehntel cc Fettschicht aus 10 cc Milch.	Fettgehalt in g in 100 cc Milch	
50	20,49	Rahm
40	15,52	Rahm
30	10,55	Rahm
15	4,19	
12	3,58	
9	2,97	
6	2,36	
3	1,75	
0	1,13 oder weniger.	

Lactoskop. Die Entscheidung der Frage, ob eine Milch eine bestimmte Menge von Fett enthält oder nicht, bewirkt Heusner*) dadurch, dass er die zu untersuchende Milch mit einer solchen von normaler Beschaffenheit zwischen zwei Glasplatten vergleicht. Den hierzu ausgeführten, sehr einfachen, in dem deutschen Reiche patentirten Apparat zeigt Fig. 32 in natürlicher Grösse in Seiten- und Vorderansicht.

Fig. 32.



Das Lactoskop besteht aus zwei Glasscheiben a und b von der Grösse eines Uhrglases, welche in der Mitte an ein eingeschobenes Metallblättchen c c festgekittet sind. Dadurch entstehen zwei parallelwandig durch Glas begrenzte Spalten, von denen der obere Spalt d zur Aufnahme der zu untersuchenden Milch dient, der untere aber die Normalmilch eingeschlossen hält, welch' letztere, um die Zersetzlichkeit der natürlichen Kuhmilch zu vermeiden, künstlich mit genau der erforderlichen Durchsichtigkeit und Farbe erzeugt ist. Das eine der beiden Glasscheibchen, bei der Beobachtung das hintere, ist auf der inneren, dem Spalt zugekehrten Fläche mit einem Netzwerk dickerer und feinerer eingebrannter schwarzer Linien überzogen. Zum Verschluss der oberen Spalte dient ein um den Rand des Instrumentes herumzu-

*) Dingler's polyt. Journ. **225**, 283.

legender Gummiring. — Beim Gebrauche wird der ganze Apparat mit umgelegtem Gummiring in die zu untersuchende Milch untergetaucht und durch Lüften des Ringes über der durchsichtigen Hälfte der leere Spalt mit der zu prüfenden Flüssigkeit gefüllt. Nach Herausnahme und Abtrocknung hält man den Apparat gegen das Licht, die Glasplatte mit den schwarzen Linien vom Auge abgewendet. Erscheinen nun die Linien durch die Probemilch dunkler und schärfer als durch die Normalmilch, so ist erstere durchscheinender, daher ein Wasserzusatz zur Milch oder eine Entrahmung stattgefunden hat. Ist dies festgestellt, so kann die Art und Grösse der Fälschung auf gewöhnlichem Wege durch chemische Analyse ermittelt werden.

Bei der städtischen Milchcontrole kann das Heusner'sche Lactoskop für sich allein, oder in Verbindung mit der Quevenne'schen Milchwage benutzt werden. Vor allen anderen Lactoskopen hat jenes den Vorzug, dass es von der künstlichen Beleuchtung und den daraus entspringenden Fehlerquellen unabhängig ist. Ausserdem besitzt es den Vorzug sehr compendiöser Gestalt und einfacher Gebrauchsweise. Zur Ermittelung stattgehabter Abrahmung ist es zuverlässiger als die Milchwage, welche für sich allein leicht zu Täuschungen führen kann.

Ludwig Then-Bergh in Hamburg, Amsinkstr. 1, liefert das Instrument zum Preise von 7,50 M.

Eine neue Methode zur Analyse der Milch und über ein vom Milchzucker verschiedenes Kohlenhydrat in der Kuhmilch. Die von Ritthausen*) schon vor längerer Zeit angestellten Untersuchungen über Verbindungen verschiedener Eiweisskörper: Legumin, Conglutin, Glutencaseïn, Milchcaseïn und Gliadin mit Kupferoxyd,**) die zu dem Ergebniss führten, dass die betreffenden Körper aus Auflösungen durch Kupferoxyd unverändert und vollständig gefällt werden, leiteten von selbst auf die Idee, dies Verhalten zur quantitativen Bestimmung der gesammten Eiweisssubstanzen der Milch zu benutzen und ein Verfahren der Milchanalyse darauf zu gründen. Durch eine Reihe von Versuchen hatte Verf. die Gewissheit erlangt, dass die Eiweisskörper der Milch: Caseïn, Eiweiss und Lactoproteïn (nach Millon) vollständig gefällt werden; einige mit Eiereiweiss ausgeführte Versuche lieferten eben-

*) Journ. f. prakt. Chemie [2] 15, 329. Vom Verf. eingeschickt.

**) Journ. f. prakt. Chemie [2] 5, 215 (1872) und 7, 361 (1873), ebenso Ritthausen, die Eiweisskörper der Getreidearten etc.

so den Beweis, dass die Fällung desselben mittelst Kupfersalzes und Kali vollständig und von keinen Zersetzungserscheinungen begleitet ist.

Die bei Weitem grösste Zahl der Bestimmungen ist unter Anwendung einer Lösung von essigsaurem Kupferoxyd, die im Liter 50 g käufliches Salz, also in 10 cc 0,1995 g Kupferoxyd enthielt, ausgeführt worden; zuletzt ist der Verf. jedoch zu schwefelsaurem Kupferoxyd übergegangen, als sich zeigte, dass die damit erhaltenen Fällungen sich etwas rascher klar absetzen und sonst gleich gute Resultate erlangt werden; 63,5 g krystallisirtes reines Kupfersalz werden zu 1 Liter gelöst und entsprechen 10 cc dieser Lösung 0,2 g Kupferoxyd.

Als principielle Grundlage der Bestimmung wurde betrachtet, dass nach dem Zusatz der Kupferlösung zur Milch sofort Kali- oder Natronlauge in einer Menge hinzuzufügen sei, welche gerade hinreicht die angewendete Menge Kupfersalz zu zersetzen, und wurde der Bequemlichkeit wegen die Kalilauge so gestellt, dass 10 cc derselben 10 cc der Kupferlösung entsprachen. Dies ist nothwendig, um die Bildung von Niederschlägen, die basisches Kupfersalz enthalten, zu verhüten. Da die Milch aber Triphosphate und freies Alkali enthält, so wird ein Theil des Kupfersalzes hierdurch zersetzt, und sind in der Regel nur etwa $^7/_{10}$ des berechneten Alkalis erforderlich, um die gesammte Menge des Kupferoxyds in die Fällung überzuführen. Die Flüssigkeit, in welcher die Fällung erzeugt worden ist, darf in keinem Falle alkalisch reagiren, sondern muss entweder neutral sein oder eine eben noch wahrnehmbare saure Reaction zeigen; beim geringsten Ueberschuss von Alkali bleibt die Flüssigkeit, in Folge der Löslichkeit des Caseïnkupfers in Kali oder Natron, trübe und behält nach endlicher Abscheidung des Ungelösten eine bläuliche Farbe; ist sie dagegen merklich sauer, so bleibt, obwohl die Abscheidung des Gefällten rasch und unter völliger Klärung erfolgt, Kupfer in Lösung.

Auf 20 oder 10 cc Milch, die in jedem Falle noch gewogen wurden, wandte Verf. 9 oder 4,5 cc., in mehreren Fällen auch nur 8 und 4 cc essigsaures Kupferoxyd oder 10 resp. 5 cc schwefelsaures Kupferoxyd an; immer wurde die Milch mindestens auf das 20 fache ihres Volumens verdünnt. Der Niederschlag setzt sich bei Anwendung von schwefelsaurem Kupferoxyd so rasch ab, dass die überstehende klare farblose Flüssigkeit bald mittelst eines kleinen Tropfhebers durch ein gewogenes Filter filtrirt, der Rückstand durch Aufrühren in Wasser und Decantiren gewaschen und in verhältnissmässig kurzer Zeit auf's Filter gebracht werden kann.

Die abgehobene oder filtrirte Flüssigkeit nebst den Waschwassern

dient zur Bestimmung des Milchzuckers nach der Fehling'schen Methode, — und da dieser vollständig darin enthalten ist, die Lösung auch, wenn richtig gearbeitet wurde, kein Kupfer oder nur minimale Mengen davon, die für die Genauigkeit der Resultate bedeutungslos sind, enthält, so fallen die Bestimmungen eben so genau aus, wie nach jeder anderen Bestimmungsmethode.*)

Der Kupferniederschlag enthält ausser den an Kupferoxyd gebundenen Proteïnstoffen die gesammte Menge des in der angewandten Milch enthaltenen Fettes, das durch wiederholtes Aufgiessen von Aether, bis dieser fettfrei abläuft, leicht vollständig gelöst und aus der Lösung zur quantitativen Bestimmung gewonnen werden kann. Die Resultate der Fettbestimmung sind genau und stimmen mit den nach anderen Methoden aus derselben Milch erhaltenen vollkommen überein. Es ist indessen nöthig, um die Fette schnell und vollständig bei gewöhnlicher Temperatur mittelst Aethers zu lösen und abzuscheiden, den Kupferniederschlag zuvor mit einer geringen Menge absoluten Alkohols zu waschen und die am Filter festsitzende Masse mit dem Platinspatel vorsichtig abzulösen und etwas zu zertheilen. Der ablaufende, durch aufgenommenes Wasser verdünnte Alkohol wird, weil er etwas Fett auflöst und mit fortreisst, zugleich mit der Aetherlösung zur Fettbestimmung verwendet.

Nach der Entfettung des Niederschlags, die in kurzer Zeit bewirkt ist, wird die rückständige Masse noch mit absolutem Alkohol gewaschen, um Aether und noch zurückgebliebenes Wasser zu entfernen, dann über Schwefelsäure getrocknet und verbleibt danach als hellblaue, leicht zerreibliche Substanz von erdigem Ansehen. Bei ungenügender Entwässerung durch Alkohol oder zurückgebliebenem Gehalt an Fett wird sie als dunkelblaue glasige Masse erhalten, deren Bildung jedenfalls vermieden werden

*) Derartige Filtrate, bei Darstellung grösserer Mengen der Kupferverbindungen gewonnen, wurden zur Prüfung auf einen Gehalt an Stickstoff eingedampft und der trockne Rückstand zur Stickstoffbestimmung verwendet. Bei einem minimalen Gehalt an Kupfer wurden in 2 solcher Rückstände gefunden: 1) 0,37 % und 2) 0,311 % N; da nun 100 Thle. dieser Rückstände ca. 1300 g Milch entsprechen, so würden sich 0,028 % und 0,024 % der Milch als nicht gefällt ergeben. Indessen fand sich in der zur Fällung des Kupferniederschlags benutzten Kalilauge eine so grosse Menge Salpetersäure, dass jene Stickstoffmenge auf die angewandte Kalilauge zurückzuführen war. In keinem einzigen der zahlreichen Versuche liess sich in dem Filtrat bei Anwendung der empfindlichsten Reagentien auf Albuminate (z. B. Quecksilbernitrat, Gerbsäure u. s. w.) eine Spur von diesen nachweisen.

muss, weil die Substanz dann nur nach anhaltendem Trocknen wasserfrei zu erhalten, oder bei Gehalt an Fett die Bestimmung der Proteïnsubstanzen ungenau und unbrauchbar ist, ebenso wie die Bestimmung der Fette.

Der Rückstand wird nun gewogen, hierauf bei 125° etwa 1—2 Stunden, nach welcher Zeit stets Gewichtsconstanz eintritt, getrocknet und nachdem nun das Gewicht ermittelt ist, vorsichtig, anfänglich bei geringer Hitze, geglüht, bis die in dieser Verbindung leicht verbrennliche Proteïnsubstanz vollständig verbrannt ist. Aus dem Gewichtsverlust ergibt sich die Menge der in der angewandten Milch enthaltenen Eiweisskörper. Das Gewicht des Glührückstandes wurde in allen Fällen grösser gefunden als die Menge des angewandten Kupferoxyds, in Folge eines Gehalts des Niederschlags an gleichzeitig gefällter Phosphorsäure und einer geringen Menge von der Proteïnsubstanz entstammender Schwefelsäure. Da die Grösse dieses Ueberschusses in den zahlreichen Versuchen sehr wechselnd gefunden wurde, so liess sich leider keine brauchbare Constante ermitteln, die, zu dem angewandten Kupferoxyd hinzugerechnet, gestattet hätte, die Menge der Proteïnsubstanz direct aus dem getrockneten Kupferniederschlag ohne Verbrennung und Glühen festzustellen. Der Glührückstand ist in jedem Falle auf einen Gehalt an Kohle zu untersuchen, und falls ein solcher gefunden würde, derselbe durch Wägung auf einem gewogenen Filter zu bestimmen und die gefundene Menge dem Glühverlust, also der Proteïnsubstanz, hinzuzurechnen.

Es können sonach in ein und derselben Portion Milch sämmtliche Bestandtheile, Wasser und Salze ausgenommen, mit grosser Genauigkeit bestimmt werden; es sind am besten 10, höchstens 20 cc anzuwenden, welche nach erfolgter Abmessung auch noch gewogen werden; auch 5 cc würden zur Gewinnung genauer Resultate schon genügen. Da das Untersuchungsmaterial in der Regel nicht wieder zu beschaffen und nach längerem Stehen zu analytischen Untersuchungen nicht mehr tauglich ist, so sind für den Fall des Misslingens einer Bestimmung stets zwei davon auszuführen.

Der Gehalt an Wasser, resp. Trockensubstanz wird für ca. 2—3 cc Milch, die man auf 10—15 g geglühten reinen Quarzsand, nachdem dessen Gewicht nebst dem des Tiegels genau bestimmt ist, tropft und dann wägt, durch mehrstündiges Trocknen bei 105° in bekannter Weise ermittelt. Gewichtsconstanz ist schon nach 1- bis 2stündigem Trocknen erreicht, wenn die Mischung mittelst eines mitgewogenen Glasstäbchens wiederholt

umgerührt wird; die Wägungen werden dann unter Auflegen einer kleinen Glasscheibe mit Ausschnitt ausgeführt.

Die Summe der Zahlen für Proteïnsubstanz, Fett- und Zucker gibt, verglichen mit der gefundenen Trockensubstanz, die Menge der Salze. Da die Proteïnsubstanz bei dem angegebenen Verfahren aschefrei gefunden und berechnet wird, so darf die Differenz zwischen dieser Summe und der Trockensubstanz, obwohl sie alle Fehler der einzelnen Bestimmungen mit einschliesst, unbedenklich für den Gehalt der Milch an Aschenbestandtheilen in Rechnung gebracht werden. Um ihr den möglichst hohen Grad von Genauigkeit zu geben, würde es allerdings erforderlich sein die im Glührückstande des Proteïnkupferoxyds enthaltene Schwefelsäure zu bestimmen; die Milch enthält keine Schwefelsäure, es wird also das Gewicht des Rückstandes um den Betrag der aus den Eiweisssubstanzen gebildeten Säure zu hoch, die Proteïnsubstanz dem entsprechend um eben so viel zu niedrig und die zuletzt sich ergebende Differenz — die Asche — um denselben Betrag zu hoch berechnet. Da 10 g Milch im Mittel 0,34 g Proteïnsubstanz mit einem Schwefelgehalt von 1 %, also 0,0034 g Schwefel enthalten, welche beim Verbrennen 0,0085 Schwefelsäure hinterlassen, so ergibt sich die Menge des Rückstandes um ca. 8 mg oder 0,08 % zu hoch, die Proteïnsubstanz um 0,08 % zu niedrig und die Asche um 0,08 % zu hoch. Weil indessen ein Theil der Schwefelsäure bei zuletzt starkem Glühen des Rückstandes sich verflüchtigt, so kann die auf Bestimmung der zurückgebliebenen Schwefelsäure gegründete Correction nicht hinreichend genau sein, und entschädigt sie daher nicht für den damit verbundenen Zeitaufwand; dagegen wird hierdurch der Fehler in der Berechnung so wesentlich vermindert, dass Verf. von der Ausführung der Correction überhaupt absehen zu dürfen glaubte.

Aus den von Ritthausen mitgetheilten Beleganalysen ergibt sich:

1) dass die Fällungen mittelst Kupfersalzes bei verschiedenen Portionen derselben Milch übereinstimmende Resultate in Bezug auf die Gesammtmenge der Eiweisskörper ergeben; die Abweichungen der einzelnen Resultate von einander sind wenigstens nicht so gross, dass sie zu irgend welchen Bedenken über die Zuverlässigkeit der Methode Anlass geben können.

2) Die Bestimmungen des Fettes aus dem Kupferniederschlage sind vollkommen genau, wenigstens eben so genau, als die nach anderen Methoden ausgeführten.

3) Milchzucker kann in den Filtraten der Kupferniederschläge sicher und zuverlässig bestimmt werden; es zeigen die mitgetheilten Bestimmungen keinen wesentlichen Unterschied gegenüber nach anderen Methoden ausgeführten.
4) Die Gehalte der Milch an Proteïnsubstanzen werden beträchtlich höher gefunden als nach dem Verfahren von Hoppe-Seyler, und stimmt dieses Resultat mit dem überein, das Liebermann bei Anwendung des Gerbsäureverfahrens erhalten hat.

Was die Zusammensetzung der Kupferniederschläge betrifft, so muss ich mich damit begnügen, auf das Original zu verweisen.

Ueber das Vorkommen eines vom Milchzucker verschiedenen Kohlenhydrats in der Milch.

Bei Gewinnung des in den Kupferniederschlägen enthaltenen Fettes zur quantitativen Bestimmung, zu welchem Zweck der mit Wasser ausgewaschene Niederschlag erst mit absolutem Alkohol entwässert und danach mit Aether extrahirt wird, zeigt sich die ablaufende alkoholische Flüssigkeit von aufgenommenem Fett stets getrübt; es scheint aber noch eine geringe Menge eines anderen Körpers darin enthalten zu sein; denn die gesammten alkoholischen und ätherischen Lösungen hinterlassen nach dem Abdestilliren von Aether und Alkohol und Trocknen des Rückstandes bei 100° meist eine Masse, die sich in Aether nicht vollkommen löst. Bei der Behandlung mit Aether verbleibt vielmehr eine flockige oder zu durchsichtigen, bräunlichen Tröpfchen erstarrte Substanz, welche, sich rasch zu Boden senkend, leicht mit Aether rein gewaschen und frei von Fett erhalten werden kann. Die Menge ist gering, so dass sie das Resultat der Fettbestimmung nicht wesentlich alterirt. Verf. erhielt jedoch so viel, dass er im allgemeinen wenigstens die Natur der Substanz mittelst einiger Reactionen untersuchen konnte.

Sie löst sich in wenig Wasser leicht auf; die Lösung gibt mit einer geringen Menge Kupferlösung und Kali die bekannte blaue Flüssigkeit und bei längerem Kochen eine geringe Reduction von Kupferoxydul; wird sie zuvor mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure gekocht, so tritt schon bei geringem Erwärmen eine beträchtliche Reduction ein; beim Kochen mit Wismuthnitrat und Kali wurde niemals Reduction durch Graufärbung beobachtet, und zeigte die Farbe des Wismuthoxyds nicht die geringste Veränderung.

Alkohol fällt aus der wässrigen Lösung Flocken, während ein Theil

der Substanz gelöst zu bleiben scheint. Beim Verdunsten in der Wärme bleibt ein gummiartiger klebriger Rückstand, ebenso beim Verdunsten über Schwefelsäure oder an der Luft, wobei sich jedoch auch körnige, nicht krystallinische Gebilde abscheiden.

Diese Reactionen beweisen, dass die Substanz nicht identisch ist mit Milchzucker und nicht für solchen angesehen werden kann, obwohl Verf. sie anfänglich dafür gehalten hat.

Der Geringfügigkeit des Materials wegen war es leider nicht möglich, weitere Untersuchungen auszuführen, um die Eigenschaften und die Natur der Materie, die mehr Aehnlichkeit mit dem Dextrin, als mit dem Milchzucker hat, genauer festzustellen.

IV. Specielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Handel, Industrie, Agricultur und Pharmacie bezügliche.

Von

H. Fresenius.

Zur Bestimmung der Kohlensäure und des Schwefelwasserstoffes in Mineralwassern, wenn die Ausführung resp. Vorbereitung dieser Bestimmungen an der Quelle selbst nicht geschehen kann, sondern in Krügen oder Flaschen verschicktes Wasser dazu benutzt werden muss, bedient sich G. C. Wittstein*) des folgenden Verfahrens.

Vorbedingung des Erfolges ist, dass die Flasche nicht bis unter den Kork angefüllt sein darf, sondern dass der Raum vom Rande des Flaschenhalses bis zur Oberfläche der Flüssigkeit herab nicht weniger als 30 cc beträgt.**) Nun schneidet man mit einem scharfen Messer den Korkstöpsel so weit heraus, dass nur noch etwa 2 cm hoch davon übrig sind,***) giesst auf denselben von dem bereit gehaltenen Reagens bis fast

*) Zeitschr. d. allgem. österr. Apotheker-Vereins 15. Vom Verfasser eingesandt.

**) Auf die Zersetzung des Schwefelwasserstoffes durch Luft ist hierbei keine Rücksicht genommen. H. F.

***) Sollte sich dann schon Gas herausdrängen, so läge die Ursache in einem Fehler des Korkes und man hätte das Experiment mit einer zweiten Flasche zu wiederholen, weshalb stets mehrere davon zu Gebote stehen müssen.

an den Rand des Flaschenhalses, stösst vermittelst eines Glasstabes den Korkrest in die Flasche hinein und lässt in demselben Momente den Rest des Reagens nachlaufen. Die Flasche wird nun gleich wieder verschlossen und einige Male tüchtig geschüttelt, worauf der Zweck erreicht ist.*)

Für eine $^3/_4$ bis 1 l haltende Flasche Mineralwasser verwendet der Verfasser als Reagens zur Bindung der Kohlensäure eine Lösung von 8 g Chlorbaryum in 24 g Ammoniakflüssigkeit von 0,960 spec. Gew. und zur Bindung des Schwefelwasserstoffes eine Lösung von 1 g Kupferoxyd in 10 g Chlorwasserstoffsäure von 1,120 spec. Gew., welche vorher noch mit 20 g Wasser verdünnt worden ist.

Die Ermittelung des Kohlensäuregehaltes in dem einen, und des Schwefelgehaltes in dem anderen Absatze geschieht in gewöhnlicher Weise. Das gesammelte Kupfersulfid glüht und wägt Wittstein nach dem Waschen und Trocknen und bringt für 100 Thle. des geglühten Niederschlages 20,15 Thle. Schwefel oder 21,41 Thle. Schwefelwasserstoff in Rechnung, von der Ansicht ausgehend, dass das Kupfersulfür beim Glühen an der Luft in ein Gemenge von Cu_2S und CuO übergebe. — Nach Busse's Erfahrungen (diese Zeitschrift **17**, 55) entsteht hierbei übrigens ein Gemenge von Kupferoxyd, Kupferoxydul, Kupfersulfür und schwefelsaurem Salz, dessen Gewicht keinen sicheren Schluss auf die Menge des in ihm enthaltenen Kupfers oder Schwefels gestattet. H. F.

Ueber die Methode den Feingehalt des mit Kupfer legirten Silbers durch Ermittelung des specifischen Gewichtes zu bestimmen. Schon vor 30 Jahren hat K. Karmarsch**) eine Arbeit veröffentlicht, deren Zweck war nachzuweisen, in wie fern das spec. Gewicht der Silberlegirungen dazu dienen könne, den Feingehalt derselben durch Rechnung abzuleiten. Aus zahlreichen Bestimmungen berechnete er eine Formel, aus der sich ohne Weiteres der Feingehalt ergab. Der Verfasser ist in neuerer Zeit veranlasst worden, diese Arbeit abermals aufzunehmen und die genannte Formel einer neuen Prüfung zu unterwerfen***). Die

*) Bei gasreichen Mineralwassern kann leicht ein Herausspritzen des Reagens und ein Entweichen von Gas stattfinden, weshalb man sich wohl besser der von Rochleder (diese Zeitschrift **1**, 20) angegebenen Vorrichtung bedienen wird. H. F.

) Mittheilungen d. Gew.-Vereins f. d. Königr. Hannover, Lieferung 55 (1847), p. 473 und Dingler's polyt. Journ. **108, 279.

***) Dingler's polyt. Journ. **224**, 565.

neue Formel, die auf Grund einer grossen Anzahl von Bestimmungen berechnet wurde, ist $n = \frac{L - 8,833}{0,00572}$; n bedeutet den Feingehalt in Gränen (288 auf die Mark als Einheit) und L das durch Wägung ermittelte spec. Gewicht. Soll der Feingehalt n in Tausendtheilen ausgedrückt werden, so lautet die Formel $n = \frac{L - 8,833}{0,0016474}$.

Es ist bei Anwendung dieser Formel nöthig, das spec. Gewicht mit besonderer Sorgfalt zu bestimmen. Nicht geeignet ist die Probe für gegossenes oder nach dem Gusse wenig bearbeitetes Silber. Bei hochfeinen Legirungen ergibt sie regelmässig ein merklich zu hohes Resultat, welches bei einem wirklichen Gehalt von 286 oder 286,5 Gränen sogar über 288 Grän hinaussteigt. Der Grund hiervon ist ohne Zweifel in dem Umstande zu suchen, dass die Ausdehnung bei der Vereinigung von Silber und Kupfer erst mit einem grösseren Betrage des Kupfers erheblichen Einfluss gewinnt.

Zur Analyse des Chromeisensteines. A. Christomanos*) hat seine Erfahrungen, welche er bei vielen Analysen, theils griechischer, theils thessalischer oder kleinasiatischer Chromite gemacht hat, veröffentlicht. Die meisten der bekannten Methoden zur Analyse resp. Aufschliessung des Chromeisensteines**) sind von dem Verfasser geprüft worden, ohne ihn jedoch zu befriedigen.

Weder Rivot's Methode der Aufschliessung durch vorläufige Reduction im Wasserstoffstrome, noch Brunner's, Blodget-Britton's und Storer's auf der Anwendung von chlorsaurem Kali als Oxydationsmittel beruhende Verfahrungsweisen, noch Phillips' Art der Aufschliessung durch Erhitzen mit Schwefelsäure in zugeschmolzenen Röhren geben nach dem Verfasser auch nur annäherungsweise genaue Resultate. Die Methode von Genth und O'Neill verwirft er als zu umständlich.

Als empfehlenswerth bezeichnet er dagegen die von Péligot und Clouet zuerst vorgeschlagene Schmelzung mit Soda. Christomanos hat dieselbe etwas modificirt, so dass sie, seinen Angaben zu Folge, ganz genaue Resultate gibt und sich bequem in einem Tage ausführen lässt.

Bekanntlich ist es ein Haupterforderniss bei der Analyse der Chro-

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **10**, 10 ff. u. 344 ff.

) Vergl. ausser den Hand- und Lehrbüchern der analytischen Chemie besonders diese Zeitschrift **1, 496; **3**, 401; **4**, 444; **7**, 463; **9**, 71, 487; **12**, 189; **13**, 86; **15**, 187.

mite, dieselben in ein wirklich unfühlbares Pulver überzuführen. Sie sind zwar sämmtlich spröde, jedoch so hart, dass sie selbst den Achatmörser angreifen und dadurch mit Spuren von Kieselsäure verunreinigt werden, wenn man sie stundenlang in demselben zu reiben hat. Diesem Uebelstande beugt der Verfasser durch kurzes aber heftiges Glühen des groben Pulvers auf dem Platindeckel vor; die Pulverisirung soll dann viel leichter und rascher von Statten gehen. Uebrigens sollte bei der Ausführung der genauen Analyse das Durchschlagen durch ein Filz- oder Leinwandfilter nicht unterlassen werden. Die Schlämmung hingegen kann der Verfasser schon aus dem Grunde nicht anempfehlen, weil die specifisch schwereren Chromitpartikelchen durch das Wasser von den leichteren accessorischen Bestandtheilen auf diese Weise mechanisch getrennt werden. Dies geht, bei den von ihm untersuchten griechischen Chromiten wenigstens, so weit, dass man nach vielfachem Schlämmen, Wiederpulvern und neuem Schlämmen endlich fast chemisch reines Chromitpulver bekommt, dessen spec. Gewicht je nach der Constitution des Chromites zwischen 4,43 und 4,6 schwankt, und bei dem nur mehr Spuren von begleitenden Mineralien zurückbleiben.*)

Von diesem feinsten Pulver werden 0,3 bis 0,5 g im Platinschälchen mit 3 bis 3,5 g calcinirtem, kieselsäure- und thonerdefreiem Natriumcarbonat innigst gemengt, das Schälchen mit einem Platindeckel bedeckt und direct mittelst der intensivsten Flamme eines Bunsen'schen Gasgebläses 2 Stunden lang derart erhitzt, dass sich das Gemisch stets im Flusse befindet. Ein Spritzen oder Aufschäumen ist bei Anwendung von vorher geglühter Soda nicht zu befürchten, dagegen ist es nothwendig, den frei auf einem mit Platinblech umhüllten starken Drahtdreiecke befindlichen Tiegel von der Spitzflamme bei sehr kräftigem Luftstrome ganz einhüllen zu lassen, wodurch allein die Soda immer flüssig erhalten werden kann. Ein Zusatz von 0,1—0,2 g geschmolzenem Salpeter fünf Minuten vor Beendigung des Erhitzens befördert zwar die Aufschliessung bedeutend, greift aber auch den Platintiegel stark an.**)

---

*) Da hierbei der Thonerde- und Magnesiagehalt auf das Bestimmteste kleiner wird, lässt sich auch hieraus schon sicher der Schluss ziehen, dass wenigstens der grösste Theil der bei der Analyse der Chromite gefundenen Thonerde- und Magnesiamengen den accessorischen Bestandtheilen des Minerals angehöre.

**) Da die Aufschliessung durch Soda an und für sich schon vollständig ist, soll der Salpeterzusatz soviel als möglich vermieden werden. 0,5 g Salpeter,

Kurz vor dem vollständigen Erkalten wird der Tiegel sammt Inhalt und Deckel in eine etwa 300—400 cc siedendes destillirtes Wasser enthaltende, tiefe Porzellanschale gethan, darin etwa fünf Minuten gelassen und sodann, nach fast augenblicklich erfolgter Lostrennung der Schmelze, herausgenommen. Deckel sowohl wie Tiegel werden über dem Flüssigkeitsniveau mit dem reinen Finger wiederholt abgerieben und mit heissem destillirtem Wasser sorgfältig abgespritzt. Darauf bringt man einige Tropfen concentrirte Salzsäure in den Tiegel und lässt ihn bedeckt bis zum ferneren Gebrauche auf einem Uhrglase stehen, um das anhaftende Eisenoxyd oder Silicat loszulösen.

Die Schmelze hat unter normalen Verhältnissen eine rein gelbe Farbe; sehr oft jedoch ist sie rostbraun, oder grün oder blaugrün, so dass man diese letzte Färbung für eine Manganreaction halten könnte.

Die Erklärung, welche Christomanos von dieser Erscheinung gibt lasse ich — da dieselbe manches Auffällige enthält — mit des Verfassers eigenen Worten folgen:

«Dieselbe beruht auf der in der hohen Hitze stattfindenden Bildung von Natriumferrat, welches roth, und von Natriumperchromat, welches dunkelblau ist und die mit dem gelben Monochromat der Schmelze die Farbenmischungen hervorrufen. Diese Färbung theilt sich anfangs auch dem nicht siedenden Wasser mit; wird dieses aber zum Sieden erhitzt und darin längere Zeit (5—10 Minuten) erhalten, so sieht man aus der Schmelze Gasblasen sich enwickeln, die aus reinem Sauerstoff bestehen, die bläulichgrüne Färbung macht einer intensiv gelben Platz, während sich zugleich ein schwarzer, flockiger Niederschlag von Eisensuperoxyd bildet, der aber schon in wenigen Augenblicken rostbraun wird und sich endlich als Eisenoxydhydrat zu Boden setzt.» Nur bei erzielter Klärung der Flüssigkeit, Absetzung des Niederschlags und Hervortreten der rein gelben Farbe darf das Sieden der Masse in der Porzellanschale unterbrochen werden, da im entgegengesetzten Falle das noch in Lösung befindliche Eisen mit der Thonerde gefällt werden und diese verunreinigen

---

der Mischung zugesetzt, bewirken zwar eine Aufschliessung binnen 10 Minuten, greifen aber zugleich den Tiegel beim Glühen so heftig an, dass derselbe von 10 g 0,1 bis 0,175 g Platin verliert. Ein Tiegel von chemisch reinem Golde wird durch Salpeter zwar nicht alterirt, die zur Aufschliessung nöthige hohe Temperatur würde aber dessen Schmelzung herbeiführen können. Auch Fluornatrium befördert die Aufschliessung bei Anwendung von Soda, ist aber nicht unerlässlich nothwendig, auch sonst nicht von Nutzen.

könnte, was stets durch eine röthliche Färbung der geglühten Thonerde angezeigt wird.

Nach dem besprochenen anhaltenden Kochen lässt man die Flüssigkeit absitzen; man bemerkt dabei einen schwereren, schwärzlichen, krystallinischen Niederschlag ganz auf dem Boden des Gefässes, der aus dem durch concentrirte Säuren aufschliessbaren Magnesiumsilicate besteht, während der lockere Eisenoxydhydratniederschlag sich später darüberschichtet. Man filtrirt nun mittelst der Bunsen'schen Filtrirpumpe durch ein möglichst kleines Filterchen und bei nur kleinem Quecksilberstande (d. h. bei schwacher Luftverdünnung) in einen geräumigen, dünnwandigen Glaskolben, bringt nach dem erschöpfenden Auswaschen mit heissem Wasser den Trichter mit dem Filter auf einen gewöhnlichen dickwandigen Filtrirkolben und trocknet so durch die durchgesogene Luft bei jetzt starker Verdünnung (durch vermehrten Wasserzufluss) den Filterrückstand, um ihn dann leicht vom Filter lostrennen zu können.

Dieser Rückstand nun wird vom entfalteten Filter abgelöst und in ein Porzellanschälchen gebracht; das schnell aus dem Platinconus entfernte Filter hingegen, sammt der noch anhaftenden Rückstandsmasse, wird ausgebreitet, 1—2 Minuten lang im Trockenschranke getrocknet, zusammengebogen, auf einem Platindrahte und über der oben erwähnten Porzellanschale eingeäschert und die weisse oder röthliche Asche, sammt den darin befindlichen Theilchen des Rückstandes in dieselbe gebracht. Nun wird die früher bei Seite gestellte, Salzsäure enthaltende Platinschale (resp. der Tiegel) auf ein heisses Sandbad gesetzt, deren heisser, jetzt eisenhaltiger Inhalt ebenfalls in die Porzellanschale gebracht, 2 oder 3 Mal mit heisser concentrirter Salzsäure nachgespült und ausserdem in die Porzellanschale noch einige Tropfen Salpetersäure hinzugefügt und nun unter stetem Umrühren auf dem Wasserbade durch Verdampfen der Säure die Kieselsäure ausgeschieden. Wegen des vorhandenen Eisenoxydes ist nach Ueberführung des Verdampfungsrückstandes in trockenes gelbes Pulver ein stärkeres Erhitzen auf dem Sandbade unstatthaft, dagegen ein nochmaliges Befeuchten dieses Pulvers mit concentrirter Salzsäure und darauffolgendes Verdampfen bis zur Trockne zu empfehlen. Nach dem Erkalten durchfeuchtet man den pulverförmigen Rückstand von Neuem mit Salzsäure bis zur vollständigen Lösung des Eisenchlorids, verdünnt mit der zwanzigfachen Menge heissen Wassers und erhitzt über freier Flamme bis zum Kochen, wie es eben bei den Aufschliessungen der Silicate durch Salzsäure stets geschehen muss. Nach etwa zwei-

stündigem ruhigem Stehen filtrirt man mittelst der Bunsen'schen Pumpe, wäscht, trocknet, glüht und wägt die rein weisse*) Kieselsäure, fällt aus dem Filtrat durch Ammoniaküberschuss das Eisen, das als Oxyd gewogen und als Oxydul**) berechnet wird, setzt dem neuen Filtrate noch Ammoniak und in der Siedehitze oxalsaures Ammon hinzu, um nach einigen Stunden ruhigen Stehens den etwa (nicht aber in allen Gangarten***)) vorhandenen Kalk zu filtriren, welcher durch stärkeres Glühen als Aetzkalk gewogen und berechnet wird und fällt endlich aus dem letzten Filtrat, ohne zu Erwärmen, mit Salzsäure, überschüssigem Ammoniak und Natriumphosphat die Magnesia.†)

Gleichzeitig mit den vorbeschriebenen Operationen ist die Trennung der Thonerde und Chromsäure vorzunehmen, welche sich in jenem ersten, gelben Filtrate, das in einen geräumigen dünnwandigen Glaskolben filtrirt worden, befinden. Und zwar ist darin die Thonerde als Thonerdenatron ($3\,NaO, Al_2O_3$) enthalten, während das Chromoxyd des Chromits durch die Aufschliessung in Natriummonochromat übergeführt worden ist.

Man säuert mit Schwefelsäure an, fällt die Thonerde in bekannter Weise mit Ammon, um sie nach sehr gutem Auswaschen trocknen, glühen und wägen zu können. Im Filtrat wird zunächst die Chromsäure durch Salzsäure und Alkohol zu Chromoxyd reducirt und letzteres in bekannter Weise durch Fällung mit Ammon bestimmt.

*) Ist die geglühte Kieselsäure nicht rein weiss, sondern braun oder schwarz, so war nicht das gesammte Chromitpulver durch das Glühen mit Soda aufgeschlossen. Man muss in diesem Falle also die Analyse von vorne wieder beginnen oder aber man kann mit Sodalösung die Kieselsäure ausziehen, den Chromitrückstand wägen und von der angewandten Menge abziehen (nicht zu empfehlen), oder man kann endlich die ganze Kieselsäure nochmals mit Soda aufschliessen.

**) Manche Gangart enthält Eisenoxyd; dieses muss natürlich in einer besonderen Probe durch Auskochen des feinen Chromitpulvers mit Salzsäure, Verdampfen bis zur Trockne, erneutes Auflösen in Salzsäure und Wasser, Filtriren und Fällen des Filtrats mit Ammoniak etc. bestimmt, als Fe_2O_3 berechnet und sodann vom Gesammteisenoxydniederschlage abgezogen werden, worauf dann der Rest als Eisenoxydul zu berechnen ist.

***) Bei Gegenwart von Kalk, der meist als Carbonat vorkommt, muss eine besondere Kohlensäurebestimmung mit einer neuen Portion Chromitpulver vorgenommen werden (am besten im Bunsen'schen oder Fresenius-Will'schen Apparate). Der Chromit darf dann aber nicht vorher geglüht werden.

†) Bei ganz genauen Analysen muss in diesen beiden letzten Niederschlägen der mitgefällte Kalk und die Magnesia noch ausserdem bestimmt resp. eine scharfe Trennung durch doppelte Fällung mit oxalsaurem Ammoniak in bekannter Weise herbeigeführt werden.

Handelt es sich nur um die Bestimmung des Chromoxydgehaltes zu technischen Zwecken, so kann die Aufschliessung der Chromerze ungleich bequemer erzielt werden durch Glühen des höchst feinen Pulvers derselben mit einem Gemenge von Aetznatron und gebrannter Magnesia, eine Methode, die sich dem Verfasser stets bewährt hat.*)

«Man verreibt etwa 6—10 g vorher im Trockenschranke scharf getrocknetes Aetznatron in einer ebenfalls durch Einstellen in den Trockenschrank erwärmten Porzellanreibschale zu Pulver, mischt dazu noch rasch 10—15 g Magnesia, thut etwa $^2/_3$ des Gemisches aus der Reibschale und bringt zu dem zurückgebliebenen Drittel das auf einem Uhrglase gewogene Chromitpulver (0,3—0,5 g), mengt innig, bringt das Gemenge in einen geräumigen Platintiegel (besser noch Goldtiegel), reibt die Reibschale mit einem weiteren Theil des vorher bei Seite (oder in den Trockenschrank) gestellten Gemisches gut aus und thut auch den Rest desselben in den Tiegel. Nun bedeckt man diesen und erhitzt mittelst eines einfachen Bunsen'schen Brenners etwa 1 Stunde lang, wobei ein öfteres Umrühren mittelst eines dicken Platin- oder Golddrahtes, der aus dem Tiegel nicht herausgenommen wird, vortheilhaft ist.

Die Masse wird dabei gar nicht flüssig, sondern schäumt erst auf und sintert endlich zusammen, zeigt aber beim Erkalten die gelbe Farbe der Chromsäure. Durch Einlegen des noch warmen Tiegels in eine Porzellanschale mit heissem Wasser, längeres Erhitzen zum Sieden und Filtriren erhält man im Filtrate sämmtliche Thonerde und Chromsäure mit unerheblichen Mengen Kalk und Magnesia.»

Soll nun eine volumetrische Probe des Chromoxydes ausgeführt werden, so reicht schon dieses Filtrat aus, um nach dem Ansäuern direct mit der Titrirflüssigkeit probirt zu werden; wenn aber das Chromoxyd als solches gefällt werden soll, muss vorher mit Salzsäure schwach übersättigt, ein Ueberschuss von Aetzammoniak, kohlensaurem und oxalsaurem Ammon hinzugefügt und bis zum Aufhören des Ammoniakgeruchs (unter Ersetzung des Wassers) gekocht werden. Das Filtrat, die Chromsäure

---

*) Eine sehr ähnliche Art der Aufschliessung mit calcinirter Soda und Kalkhydrat hat R. Kayser, diese Zeitschrift 15, 187 empfohlen. Die von Christomanos angewandten Mengen von Aetznatron und Magnesia erscheinen im Verhältniss zu der vorgeschriebenen Quantität Chromeisenstein sehr hoch. Ich habe daher oben das Verfahren mit des Verfassers eigenen Worten wiedergegeben, mache aber darauf aufmerksam, dass im Original vielleicht Druckfehler vorhanden sind. H. F.

enthaltend, wird sodann mit überschüssiger Salzsäure angesäuert und die Reduction, Ausfällung und Bestimmung des Chromoxyds in bekannter Weise vorgenommen.

Waren die beim Aufschliessen angewandten Reagentien chemisch rein, so kann man im ersten Filtrate noch die Thonerde, im Filterrückstande aber durch Auflösen in Salzsäure noch die Kieselsäure und das Eisen bestimmen.

Die Titrirung der auf irgendwelche Art dargestellten, filtrirten und mit Schwefelsäure übersättigten Lösung der Schmelze geschieht wohl am besten mittelst eines Eisenoxydulsalzes, wodurch die rothgelbe Bichromatfarbe immer dunkler, endlich braun und zuletzt braungrün wird; erst aber im Momente der auf Kosten der Oxydation des zugesetzten Eisenoxydulsalzes und dessen Umwandlung in Eisenoxyd stattfindenden völligen Reduction der Chromsäure in Oxyd oder Chlorid tritt die charakteristische blaugrüne (dunkelsmaragdgrüne) Endfarbe der Reaction ein; weshalb denn auch niemals ein Ueberschuss von zugesetztem Eisenoxydulsalz zu vermeiden ist.

Der Verfasser räth bei der praktischen Ausführung folgendermaassen zu verfahren.

Die heiss filtrirte Lösung der Schmelze wird auf etwa 6 bis 700 cc mit warmem Wasser verdünnt und ein grosser Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure unter längerem Umrühren hinzugefügt, so zwar, dass sich der am Neutralisationspunkte ausgeschiedene Thonerdeniederschlag aufgelöst, die gelbe Farbe in die rothe Bichromatfarbe umgesetzt hat und dann etwa noch einmal soviel Säure hinzugebracht worden ist. Nun bringt man, noch bevor die angesäuerte Lösung gänzlich erkaltet ist, so viele Cubikcentimeter von einer frisch bereiteten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul oder schwefelsaurem Eisenoxydulammon von bekanntem Gehalt mit einem Male hinzu, als nöthig sind, damit dadurch selbst eine 70 % vom Gewichte des angewandten Chromeisensteines betragende Quantität Chromoxyd noch angezeigt werden könnte.*) Nach schnellem und durchgreifendem Umrühren wird nun das Volum der Mischung mit Wasser auf das Doppelte verdünnt, um die grüne Farbe schwächer zu machen, noch eine hinreichende (starke) Portion Schwefelsäure hinzugefügt und,

*) Weil der Chromgehalt in den reichsten Chromiten niemals über eine 60 bis 65 % Chromoxyd entsprechende Menge steigt, gewöhnlich aber 42 bis 55 % Chromoxyd entspricht und man doch absichtlich einen Eisensalzüberschuss anwenden will.

ob nun die grüne Chromoxydfarbe vorher beim Vermischen mit dem Eisensalze eingetreten oder überschritten worden sei oder nicht, titrirt man nun mittelst Chamäleonlösung die überschüssig hinzugefügte Eisenoxydulsalzlösung zurück. Trotz der vorherrschenden grünen Färbung tritt die charakteristische violette Farbe beim Neutralisationspunkte mittelst der Chamäleonlösung deutlich sichtbar ein, und man erfährt dadurch, wie viel Eisen noch als Oxydulsalz vorhanden war, mithin auch wieviel Gramme Oxydulsalz oxydirt wurden und daraus endlich den Chromoxydgehalt.

Statt die Chamäleonlösung in die wenn auch in Folge starker Verdünnung schwach grüne Mischung der Chromsäurelösung mit dem überschüssigen Eisenoxydulsalz zu bringen, ist das umgekehrte Verfahren ungleich einfacher, wegen der scharfen Aufeinanderfolge und Unterscheidung der Farbenunterschiede.

Füllt man nach erfolgter Mischung und Verdünnung der angesäuerten Lösung der Schmelze mit dem oben erwähnten Eisenoxydulsalzüberschusse eine Bürette rasch mit dieser Mischung, tropft sodann aus derselben so lange in eine aus 10 cc Chamäleonlösung, Wasser und Schwefelsäure bereitete Lösung, bis gerade die violette Farbe verschwunden ist und kennt man den Titer der Chamäleonlösung, wiederholt man ferner zur Controle diesen Versuch noch einmal mit neuen 10 cc Chamäleonlösung und misst endlich, nach Feststellung der zur Entfärbung dieser 10 cc verbrauchten Anzahl Cubikcentimeter der Mischung, das ganze Volum derselben, so weiss man wieder, wie viel Gramme Eisen in dieser Mischung überschüssig zugesetzt worden waren und mithin wie viel Eisen zur Reduction der Chromsäure verbraucht wurde.

Einen Gang der Untersuchung zur Unterscheidung der wichtigeren Harze, Gummiharze und Balsame hat Eduard Hirschsohn*) aufgestellt, nachdem er das Verhalten der genannten Körper gegen eine Reihe von Reagentien eingehend geprüft hat. Ich theile nachstehend den Gang für die Untersuchung mit und verweise hinsichtlich der Vorarbeiten auf die Originalabhandlung.

A. Chloroform löst vollkommen.

I. Aether löst vollkommen.

1. Die ätherische Lösung wird nach Zusatz von Alkohol trübe.

---

*) Inaugural-Dissertation. Petersburg 1877 bei E. Wienecke. Vom Verfasser eingesandt.

a. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine Trübung, welche beim Kochen verschwindet. Chloralreagens *) färbt den Balsam rothviolett.

Canadabalsam.

b. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Trübung.

α. Die Drogue ist flüssig und gibt mit einem gleichen Volumen Petroleumäther **) eine klare Mischung.

aa. Bromlösung ***) färbt die Chloroformlösung gelblich, dann violett und blau.

Copaivabalsam v. Maranham.

bb. Bromlösung gibt keine Färbung.

Copaivabalsam v. Para.

β. Die Drogue ist fest und löst sich nur zum Theil in Petroleumäther, Jodlösung †) färbt rothviolett.

Mastix (gewöhnliche Sorte).

2. Die ätherische Lösung gibt mit Alkohol eine klare Mischung.

a. Alkohol löst vollkommen.

α. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung blau.

aa. Bleiacetat ††) gibt mit der alkoholischen Lösung einen Niederschlag. Schwefelsäure löst die Drogue mit kirschrother Farbe. Guajakharz.

---

*) So nennt der Verfasser „unreines Chloralhydrat". Ein immer gleiche Reactionen gebendes Präparat erhält man nach seinen Versuchen auf folgende Weise: Man leitet in absoluten Alkohol so lange trocknes Chlorgas, bis dasselbe nicht mehr aufgenommen wird. Anfangs muss der Alkohol abgekühlt, später aber bis auf 100° C. erwärmt werden, um eine vollkommenere Substitution zu erreichen. Die erhaltene syrupöse Flüssigkeit wird hierauf, nachdem sie erkaltet, mit dem 4fachen Volumen conc. engl. Schwefelsäure vermischt, durchgeschüttelt und zum Absetzen hingestellt. Das nach 2 mal 24 Stunden als eine feste Masse abgeschiedene unreine Metachloral wird mit $^1/_3$ Gewichtstheil destillirten Wassers zu einem Brei verrieben und der Destillation unterworfen. Das Destillat bildet eine syrupdicke farblose Flüssigkeit, welche von Wasser erst nach längerem Stehen gelöst wird, und stellt so das Reagens dar. Alle Versuche, die der Verfasser mit den verschiedensten Gemengen von reinem Chloral und Chloralhydrat mit conc. Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure und Chloressigsäure angestellt hat, gaben andere Reactionen als das obige Reagens.

**) Bei 25° - 40° siedend.

***) Eine Lösung von 1 Thl. Brom in 20 Thln. Chloroform.

†) Eine gesättigte Lösung von Jod in Petroleumäther von 60° Siedepunkt.

††) Eine gesättigte Lösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd in 95procentigem Alkohöl.

bb. Bleiacetat gibt keinen Niedershlag. Schwefelsäure löst mit gelbbrauner Farbe.

Caranna (Aceyta americana).

β. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung bräunlich oder grünlich.

aa. Bleiacetat gibt mit der alkoholischen Lösung einen Niederschlag, der sich beim Kochen nicht löst.

αα. Natroncarbonatlösung *) löst zum Theil bei gewöhnlicher Temperatur. Chloralreagens färbt den Verdunstungsrückstand des Petroleumätherauszuges allmählich rothviolett mit blauen Streifen.

Coniferenharze.
Coniferenbalsame.

ββ. Natroncarbonatlösung löst nicht oder nur sehr geringe Mengen.

aaa. Petroleumätherauszug farblos. Chloralreagens färbt nicht oder sehr schwach grünlich.

Mastix von Bombay.

bbb. Petroleumätherauszug gefärbt und zwar:

1. dunkelbraun. Chloralreagens färbt braun.

Maniharz.

2. gelbbraun. Chloralreagens färbt allmählich missfarbig rothviolett.

Caranna.

3. gelbbraun. Chloralreagens färbt prachtvoll violett, ebenso Bromlösung.

Caranna hedionda.

bb. Bleiacetat gibt mit der alkoholischen Lösung einen Niederschlag, der sich beim Kochen löst.

αα. Bromlösung färbt roth

peruvianisches Guajakharz.

ββ. Bromlösung färbt nicht.

Mastix v. Alexandria.

cc. Bleiacetat gibt keinen Niederschlag. Ammoniak gibt eine trübe Mischung.

Drachenblut.

*) Eine bei circa 17° C. gesättigte Lösung von reinem krystallisirtem kohlensaurem Natron in Wasser.

b. Alkohol löst unvollkommen.

α. Bleiacetat gibt eine Trübung, die beim Erwärmen verschwindet.

brasil. Copaivabalsam.

β. Bleiacetat gibt keinen Niederschlag. Die Drogue ist deutlich krystallinisch. Natroncarbonat löst auch beim Kochen nicht.

aa. Bromlösung färbt allmählich grün.

αα. Salzsäure-Alkohol *) färbt violett oder blau.

Elemi.

ββ. Salzsäure-Alkohol färbt braun.

Elemi.

bb. Bromlösung färbt violett.

Elemi.

cc. Bromlösung färbt nicht.

Elemi (Amyris elemifera Royal).

II. Aether löst unvollkommen:

1. Alkohol löst vollkommen:

a. Schwefelsäure färbt den Verdunstungsrückstand des Petroleumätherauszuges kirschroth. Die Drogue ist frei von Zimmtsäure **).

Benzoë v. Siam.

b. Schwefelsäure färbt den Verdunstungsrückstand des Petroleumätherauszuges nicht oder schwach hellbraun. Enthält Zimmtsäure.

Benzoë von Sumatra.
Tolubalsam.

c. Schwefelsäure färbt den Verdunstungsrückstand des Petroleumätherauszuges gelbbraun in Violett übergehend:

schwarz. Perubalsam.

2. Alkohol löst unvollkommen.

a. Eisenchlorid gibt einen Niederschlag, der sich weder beim Kochen noch in Aether löst. brasil. Copal.

---

*) Erhalten durch Sättigen von 95procentigem Alkohol mit getrocknetem Salzsäuregas.

**) Zur Prüfung auf Zimmtsäure wird das verriebene Harz mit Natroncarbonatlösung gekocht und diese kochende Flüssigkeit mit einer Lösung von übermangansaurem Kali versetzt. Bei Gegenwart von Zimmtsäure tritt dann ein deutlicher Bittermandelgeruch auf.

b. Eisenchlorid gibt entweder keine oder eine geringe Trübung, die beim Kochen verschwindet.

α. Die ätherische Lösung gibt mit Alkohol eine trübe Mischung.

aa. Salzsäure-Alkohol färbt sich bräunlich. Chloralreagens färbt den Verdunstungsrückstand des Petroleumätherauszuges grünlich. Dammar.

bb. Salzsäure-Alkohol färbt sich ziegelroth. Chloralreagens färbt den Verdunstungsrückstand des Petroleumätherauszuges carminroth in Violett.

weiss. Perubalsam.

β. Die ätherische Lösung gibt mit Alkohol eine klare Mischung.

aa. Ammoniak*) gibt mit der alkohol. Lösung eine klare Mischung. Bromlösung färbt blau.

Ceradiaharz.

bb. Ammoniak gibt mit der alkoh. Lösung eine trübe Mischung. Bromlösung färbt grünlich.

Mekkabalsam.

B. Chloroform löst unvollkommen oder nicht.

I. Aether löst vollkommen.

1. Die ätherische Lösung ist roth gefärbt. Ammoniak gibt mit der alkohol. Lösung eine klare Mischung.

Drachenblut v. Pterocarpus Draco.

2. Die ätherische Lösung ist gelblich oder farblos.

a. Die alkohol. Lösung gibt mit Bleiacetat keinen Niederschlag.

Podocarpusharz.

b. Die alkohol. Lösung gibt mit Bleiacetat einen Niederschlag, der sich beim Kochen nicht löst.

Sandarak.

II. Aether löst unvollkommen.

1. Die ätherische Lösung wird nach Zusatz von Alkohol trübe.

a. Die alkohol. Lösung gibt mit Ammoniak eine klare Mischung.

α. Die Mischung mit Ammoniak ist gelb gefärbt. Die Lösung des Harzes in Schwefelsäure ist gelbbraun und gibt mit Alkohol eine klare, violett gefärbte Mischung.

Euryopsharz.

---

*) Von 0,9800 spec. Gew.

β. Die Mischung mit Ammoniak ist carminroth gefärbt.

Sonoralack.

b. Die alkoholische Lösung gibt mit Ammoniak eine trübe Mischung.

α. Eisenchlorid färbt grün. Die Drogue enthält Zimmtsäure. Bleiacetat gibt einen Niederschlag.

flüss. Storax.

β. Eisenchlorid färbt bräunlich oder nicht.

aa. Die Drogue enthält Zimmtsäure und gibt mit Bleiacetat keinen Niederschlag.

Liquidambarbalsam.

bb. Die Drogue enthält keine Zimmtsäure und gibt mit Bleiacetat einen Niederschlag.

Harz v. Euphorbia Tirocalli.

2. Die ätherische Lösung gibt mit Alkohol eine klare Mischung.

a. Alkohol löst vollkommen. Eisenchlorid färbt dunkelbraunschwarz.

α. Die Lösung in Alkohol ist roth gefärbt.

aa. Bleiacetat gibt keinen Niederschlag. Chloroformauszug farblos.

Harz v. Xanthorrhoea quadrangularis.

bb. Bleiacetat gibt eine Trübung. Chloroformauszug ist gelb gefärbt.

Harz v. Xanthorrhoea arborea.

β. Die alkoholische Lösung ist gelb gefärbt. Bleiacetat gibt einen Niederschlag.

gelb. Xanthorrhoeaharz.

b. Alkohol löst unvollkommen.

α. Die alkoholische Lösung gibt mit Ammoniak eine klare Mischung.

aa. Die ammoniakal. Mischung ist violett gefärbt. Bleiacetat gibt einen violetten Niederschlag.

Gummilack.

bb. Die ammoniakal. Mischung ist gelb oder farblos.

αα. Eisenchlorid färbt den alkoholischen Auszug schwarz. Bleiacetat gibt keinen Niederschlag.

Gummigutt.

ββ. Eisenchlorid gibt einen Niederschlag, der sich weder in Aether noch beim Erwärmen löst. Bleiacetat gibt einen Niederschlag.

aaa. Aether-Alkohol löst die Drogue vollkommen und leicht.

1. Bromlösung fällt Harz aus der Chloroformlösung.

austr. Copal.

2. Bromlösung fällt nicht.

Manilla-Copal.

bbb. Aether-Alkohol löst unvollkommen.

ostind. Copal.
afrikan. Copal.

β. Die alkoholische Lösung gibt mit Ammoniak eine trübe Mischung.

aa. Eisenchlorid gibt einen Niederschlag, der sich weder beim Kochen noch in Aether löst.

Borneo Copal.

bb. Eisenchlorid gibt keinen Niederschlag.

αα. Aether-Alkohol löst vollkommen. Chloralreagens färbt den Verdunstungsrückstand des Petroleumätherauszuges blau in Blauviolett.

Balsam v. Liquidambar styraciflua.

ββ. Aether-Alkohol löst unvollkommen.

aaa. Die Drogue enthält Schwefel *).

1. Gibt bei der trocknen Destillation Umbelliferon **).

*) Die Prüfung auf Schwefel wird zweckmässig nach der von Vohl (diese Zeitschr. 2, 442) vorgeschlagenen Methode ausgeführt.

**) Den Nachweis des Umbelliferons unter den Producten der trocknen Destillation führte der Verfasser in der Weise aus, dass kleine Mengen (circa 0,5 bis 1,0 g) des zu prüfenden Körpers in einem Reagensglase so lange erhitzt wurden, bis der Boden des Glases rothglühend wurde. Nach dem Erkalten wurde der Glührückstand und das oberhalb an den Wänden des Glases sich befindende theerartige Product mit destillirtem Wasser ausgekocht und filtrirt. Ist Umbelliferon zugegen, so wird hierbei eine schön blau fluorescirende Flüssigkeit erhalten, welche sich beim Erkalten trübt. Diese Trübung verschwindet nach Zusatz einiger Tropfen Natron- oder Kalilauge, um einer noch intensiveren Fluorescenz Platz zu machen.

1. Salzsäure färbt den Verdunstungsrückstand des Petroleumätherauszuges gelbroth. Chloralreagens färbt grün.

persisch. Sagapen..

2. Salzsäure färbt blauviolett, Chloralreagens rosenroth in Himbeerroth und Violett.

levant. Sagapen.

3. Salzsäure färbt nicht. Die Lösung der Drogue in Schwefelsäure ist gelbbraun gefärbt und besitzt eine blaue Fluorescenz. Salpetersäure färbt das Gummiharz malachitgrün.

Asa foetida (gewöhnliche).

2. Gibt bei der trocknen Destillation kein Umbelliferon.

1. Natroncarbonatlösung färbt sich mit der Drogue hellbraun und wird der Auszug durch Essigsäure nicht verändert. Bleiacetat keine Veränderung.

Asa foetida v. Ferula alliacea.

2. Natroncarbonatlösung gibt eine nicht filtrirbare Emulsion.

a. Bleiacetat gibt keinen Niederschlag. Jodlösung wird nicht verändert.

indisch. Bdellium.

b. Bleiacetat gibt entweder sogleich oder nach einigen Minuten einen Niederschlag, der sich beim Erwärmen löst. Jodlösung wird verändert.

afrikan. Bdellium.

bbb. Die Drogue enthält keinen Schwefel.

1. Gibt bei der trocknen Destillation Umbelliferon.

1. Der Verdunstungsrückstand des Petroleumätherauszuges wird sowohl von Salzsäure, als auch von Chloralreagens gefärbt.

a. Salzsäure färbt gelbroth. Chloralreagens grün.

persisch. Galbanum.



b. Salzsäure färbt rothviolett. Chloralreagens grünlich.

levant. Galbanum, (wie es jetzt im Handel).

c. Salzsäure färbt blauviolett. Chloralreagens carminroth.

levant. Galbanum, (ältere Handelssorte.)

2. Salzsäure färbt nicht. Chloralreagens hellbraun.

afrikan. Ammoniak.

2. Gibt bei der trocknen Destillation kein Umbelliferon.

1. Chlorkalklösung *) färbt das Gummiharz orangegelb.

persisch. Ammoniak.

2. Chlorkalklösung färbt nicht.

a. Bleiacetat gibt keinen Niederschlag.

I. Jodlösung wird verändert. Chloralreagens färbt grünlich.

Olibanum.

II. Jodlösung wird nicht verändert. Chloralreagens färbt nicht.

indisch. Myrrha.

b. Bleiacetat gibt einen Niederschlag.

I. Bromlösung färbt rothviolett. Chloralreagens violett.

gewöhnl. Myrrha.

II. Bromlösung färbt nicht oder gelblich.

ααα. Eisenchlorid färbt grün.

Opopanax.

βββ. Eisenchlorid färbt bräunlich.

Euphorbium.

Zur Prüfung des Mandelöles (Oleum amygdalarum dulcium). Da die Verfälschungen von fettem Mandelöl immer grössere Dimensionen annehmen, hat J. D. Bieber**) eine eingehende Prüfung der Reactionen

*) Eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung in Wasser.

) Pharm. Centralh. **18, 315; vom Verf. eingesandt.

auf Mandelöl und dessen hauptsächliche Verfälchungen, insbesondere Pfirsichkern- und Sesamöl vorgenommen.

Nach Prüfung einer Reihe von den verschiedensten Seiten bezogener ausländischer Mandelölproben ist der Verfasser zu dem Resultate gelangt, dass bei weitem der grösste Theil des im Handel vorkommenden Mandelöles entweder gar kein oder doch kein reines Mandelöl ist. In den besten Fällen ist das sogenannte Mandelöl Pfirsichkernöl.*)

Als Reagens zur sicheren Unterscheidung des Mandelöles von Pfirsichkernöl empfiehlt Bieber eine Mischung von gleichen Gewichtsmengen reiner concentrirter Schwefelsäure, rother rauchender Salpetersäure und Wasser. 1 Thl. dieser (völlig erkalteten) Mischung wird behufs der Prüfung mit 5 Thln. des Oeles gemischt.

Bei dieser Prüfung gibt:

Reines Mandelöl**) ein schwach gelblichweisses Liniment,
Pfirsichkernöl wird sofort pfirsichblüthroth, später dunkel orange gefärbt,
Sesamöl wird anfangs blassgelbroth, später schmutzig orangeroth gefärbt,
Mohnöl und Nussöl aus Wallnüssen gibt ein etwas weisseres Liniment als Mandelöl.

Mit reiner Salpetersäure von 1,40 spec. Gew. gemischt, gibt:

Mandelöl ein blassgelbliches Liniment,
Pfirsichkernöl sofort ein rothes Liniment,
Sesamöl ein schmutzig grünlich gelbes später röthliches Gemisch,
Mohnöl und Nussöl ein ganz weisses Liniment.

Mit dem Salpeter-Schwefelsäuregemisch ist man nach Angabe des Verfassers im Stande, schon einen Zusatz von 5% Pfirsichkern- oder Sesamöl unzweifelhaft zu entdecken. Macht man sich Gemische von Mandel- und Pfirsichkernöl in Abstufungen von 10 zu 10% und benutzt

*) Ueber die Zulässigkeit des Oeles aus den Kernen der Pfirsiche und Aprikosen liesse sich streiten, da dieselben den kleinen Berberice-Mandeln sehr nahe stehen und im Handel seit langer Zeit als eine kleinere Sorte Mandeln gelten, daher ihr Preis denen der Berberice-Mandeln in der Regel auch gleich ist.

**) Die Versuche wurden mit den Oelen aus bitteren sowohl wie süssen sicilianischen, Provence- und Berberice-Mandeln gemacht. Um zu sehen, ob das Alter auf die Reaction von Einfluss ist, hat Verfasser Früchte verschiedener, bis 10 Jahre alter Ernten pressen lassen, ausserdem wurden bei allen Proben die Oele erster und zweiter Pressung, sowie kalt und warm gepresste Oele getrennt geprüft. Hierbei wurde gefunden, dass sowohl das Alter, als auch die Art der Gewinnung ganz ohne Einfluss auf die Reaction ist.

die nach Zusatz des Säuregemisches eintretende Färbung zum Vergleich, so kann man den Procentgehalt eines verunreinigten Mandelöles ziemlich annähernd feststellen.

Um zu unterscheiden, ob der Zusatz Pfirsichkernöl oder Sesamöl ist, wendet man die Prüfung mit Salpetersäure von 1,40 spec. Gew. an.

Preisaufgabe betreffend.

Das Bureau des pharmaceutischen Kreisvereins Leipzig für Untersuchung von Nahrungsmitteln und für hygienische Zwecke hat im November 1876 eine Preisaufgabe ausgeschrieben, welche die Ermittelung eines sicheren Verfahrens zur Untersuchung der Butter, namentlich auf fremde Fette zum Zwecke hatte.

Als Schlusstermin der Einsendung der Preisarbeiten war der 30. September 1877 festgesetzt, Preisrichter waren die Herren Prof. Heintz in Halle und Prof. Knop in Leipzig, und als Bedingung der Zuerkennung des Preises von 300 Mark war festgestellt, dass die preisgekrönte Arbeit in das Eigenthum des Untersuchungsbureaus übergehe.

In Folge dieses Ausschreibens waren 6 Arbeiten eingegangen, 2 aus Deutschland, 1 aus Oesterreich, 1 aus Italien und 2 aus England.

Nachdem nun die in diesen Arbeiten angegebenen Untersuchungsmethoden geprüft worden, hat sich herausgestellt, dass fünf der Arbeiten nicht preiswürdig sind, während die sechste den Preis erhalten hätte, wenn sie nicht, den Preisbedingungen entgegen, vom Verfasser vorher veröffentlicht worden wäre.*)

Das Untersuchungsbureau hat indessen, um dem Verfasser für die an sich sehr gute Methode eine Anerkennung auszudrücken, demselben die Hälfte des ausgesetzten Preises zuerkannt.

Bei der Eröffnung des die Arbeit begleitenden versiegelten Zettels stellte sich als Verfasser Herr Otto Hehner in London, Public Analyst für die Insel Wight heraus.

*) Vergl. diese Zeitschrift 16, 145.

Unterscheidung der Zeolithe vor dem Löthrohr.

Von

V. Goldschmidt,

Assistent an der Kgl. Bergakademie zu Freiberg.

Die Unterscheidung der Silicate vor dem Löthrohr stösst auf bedeutende Schwierigkeiten, indem deren ganze mannigfaltige Reihe aus nur wenig Elementen gebildet ist, die sich gegenseitig zum Theil vertreten können und die ausserdem, wenn gemengt, vor dem Löthrohr oft keine charakteristischen Reactionen geben. Trotzdem wird das Löthrohrverhalten als ein wichtiges mineralogisches Erkennungsmittel für die Silicate betrachtet; es bildet eine Eigenschaft des Minerals, die jedoch zu seiner sicheren Erkennung in den meisten Fällen allein nicht hinreicht.

Es möge nun hier versucht werden, wenigstens für eine gut charakterisirte Gruppe der Silicate — die Zeolithe — die Erkennung der einzelnen Species durch das Löthrohr mit Hinzuziehung der einfachsten nassen Reactionen selbstständig zu machen.

Die Mineralien zu diesen Untersuchungen wurden mir grossen Theils durch die Güte des Herrn Bergrath Weisbach und des Herrn Factor Wappler zur Verfügung gestellt, denen ich dafür zu grossem Dank verpflichtet bin.

Zeolithe sind die wasserhaltigen, nicht porodinen und nicht glimmerartigen, mit Ausnahme eines selten (im Prehnit) auftretenden geringen Eisengehaltes, von Schwermetallen freien Silicate, die als secundäre Bildungen sich, meist krystallisirt, in Blasenräumen der Gebirgsarten, auf Gängen oder Klüften angesiedelt haben. Durch die Wasserabgabe im Kölbchen und den Nachweis der Kieselsäure in der Phosphorsalzperle neben der ganzen äusseren Erscheinung, ist man in der Regel sicher, dass man es mit einem Zeolithen zu thun hat. Nur bei denen, die im Kölbchen kein Wasser abgeben (Datolith, Prehnit, Pektolith), könnte man im Zweifel sein, doch wird man auch hier durch das übrige Verhalten (gegen Säuren, Schmelzbarkeit u. s. w.), besonders aber durch die Art des Vorkommens auf das Richtige geführt.

Der Verlauf der Untersuchung ist, nachdem man das Mineral als Zeolith erkannt hat, folgender:

1. Erhitzen im Kölbchen über der Spiritusflamme. — Wasserabgabe, Veränderung von Glanz und Durchsichtigkeit, Rissigwerden u. s. w.
2. Prüfung in der Platinpincette. — Leichtes, schwereres Schmelzen, zum blasenfreien, blasigen, opalartigen,*) porzellanartigen Glas, ruhig, unter Blasenwerfen, Aufblättern, Krümmen und Winden u. s. w. — Flammenfärbung.
3. Erhitzen eines Stückchens von etwa Stecknadelkopfgrösse auf Kohle.**) — Matt-, Glasig-, Blasigwerden, Aufblähen, Zertheilen. Schmelzen zur blasenfreien, blasigen, glasigen, opalartigen Kugel oder Schlacke oder nur theilweises Abrundenlassen. Aussehen des noch nicht geschmolzenen Theils bei theilweiser Schmelzung u. s. w.
4. Zerstossen im Stahlmörser eines frischen Stückchens von etwa 2—6 facher Stecknadelkopfgrösse.***) Aufreiben im Achatmörser. Eintragen in einen engen Probircylinder. Uebergiessen mit 5—6 Tropfen Salzsäure und Erwärmen über der Spirituslampe. — Leichte, schwere Zersetzung, Abscheidung von Gallert, von gelatinösen Flocken, von schleimiger, pulveriger Kieselsäure. (Ob überhaupt eine Zersetzung stattgefunden, erkennt man durch Zufügen von Ammoniak.). — Aussehen des Pulvers nach dem Zerstossen im Achatmörser: Pulverig, schuppig (bes. Desmin und Heulandit), wollig faserig (Pektolith).

Mit diesen 4 einfachen Versuchen hat man in der Regel das Mineral erkannt, oder man hat nur die Wahl zwischen wenigen, in welchem Falle dann noch einige Specialversuche folgen müssen. Diese sind:

---

*) Es möge gestattet sein, diese Bezeichnung, die etwa auch mit milchglasartig vertauscht werden könnte, für ein dem Milchopal ähnliches Aussehen anzuwenden.

**) Auf Kohle kann man das Mineralstückchen stärker glühen als im Kölbchen, aber nicht so stark wie in der Pincette und man ist bei diesen leicht schmelzbaren Körpern so am besten im Stande das allmähliche Verändern unter Einfluss der Hitze zu beobachten und feinere Abstufungen in der Schmelzbarkeit zu machen.

***) Hat man genug Substanz, so ist es rathsam, zu diesem Versuch nicht zu wenig zu nehmen.

5. Filtriren der salzsauren Lösung und Prüfen mit verdünnter Schwefelsäure, (Ba, Sr).
6. Untersuchung des Sulfatniederschlags, ob er Baryt allein oder Baryt und Strontian enthält. — (Harmotom — Brewsterit).
7. Prüfung der Lösung auf Kalk mit oxalsaurem Ammon nach Entfernung der Thonerde zur Unterscheidung des Natroliths von den kalkhaltigen Mesotypen.
8. Nachträgliche Prüfung auf Fluor auf die vor dem Löthrohr übliche Art mit Phosphorsalz und Fernambukpapier als Bestätigung bei dem schon erkannten Apophyllit.

Folgendes ist das Verhalten der untersuchten Mineralien:

Prehnit v. Fassathal.

Im Kölbchen kein Wasser, bleibt unverändert. In Pincette färbt Flamme nicht deutlich und schmilzt unter starkem Blasenwerfen zur blasigen, aufgeblähten, glasigen Kugel. Auf Kohle bläht sich sehr stark auf und schmilzt schwer zum blasigen, aufgeblähten Glas. Von Salzsäure theilweise zersetzt, gibt pulverigen Rückstand. Nach dem Schmelzen leicht zersetzt gibt gelatinöse Flocken.

Der Prehnit enthält meist Eisen.

Datolith v. Andreasberg, Arendal, Bergenhill.

Im Kölbchen kein Wasser, bleibt klar; beim Glühen des Kölbchens mit dem Löthrohr wird matt. In Pincette schmilzt leicht unter Aufblähen zur klaren, durchsichtigen Kugel, färbt Flamme grün durch Borsäure. Auf Kohle schmilzt leicht zur Kugel, die unter Blasenentwicklung klar und durchsichtig wird. Mit Salzsäure gelatinirt.

Botryolith v. Arendal.

Verhält sich in Allem genau wie Datolith.

Pektolith v. Bergenhill.

Im Kölbchen kein Wasser, bleibt klar. In Pincette färbt Flamme gelb, schmilzt ruhig zur schwach blasigen, glasigen bis milchglasartigen Kugel ohne Aufwallen. Beim Zerstossen und Aufreiben zerfällt in wollige Fasern. Von Salzsäure zersetzt unter Bildung von Flocken.

Natrolith v. Salesel b. Aussig, a. d. Auvergne, Bergenhill.

Im Kölbchen reichlich Wasser, wird matt und undurchsichtig. In Pincette färbt Flamme gelb, schmilzt leicht und ruhig zum wasserhellen, blasenfreien Glas. Auf Kohle bleibt ruhig, wird matt, dann wieder glasig und schmilzt

ruhig zur klaren, fast blasenfreien Kugel. Mit Salzsäure gelatinirt. Enthält keinen oder sehr wenig Kalk.

Der gelbe Natrolith vom Hohentwiel sowie der Bergmannit von Brevig verhalten sich ebenso. Sie werden beim Schmelzen farblos. Nur geben sie in der Pincette und auf Kohle etwas blasige Kugeln.

Mesotyp v. Hauenstein.
Im Kölbchen reichlich Wasser. In Pincette färbt Flamme gelb, schmilzt leicht und ruhig zur glasigen, blasigen Kugel. Mit Salzsäure gelatinirt. Zeigt reichlich Kalk.

Mesolith v. Island.
Im Kölbchen Wasser, wird matt. In Pincette färbt Flamme gelb, schwillt an, zertheilt sich etwas und schmilzt zur blasigen Kugel. Auf Kohle bläht sich auf und zertheilt sich etwas, wird matt, dann wieder durchscheinend und blasig und lässt sich zum kleinblasigen Glas abrunden. Mit Salzsäure gelatinirt.

Thomsonit v. Kilpatrik, Karlsbad, Seeberg.
Im Kölbchen Wasser, wird matt und undurchsichtig. In Pincette färbt Flamme gelb, schmilzt zur blasigen, milchglasartigen Kugel. Auf Kohle bläht sich auf und zertheilt sich etwas, wird matt, dann glasig und blasig und lässt sich zum kleinblasigen, opalartigen Glas abrunden. Mit Salzsäure gelatinirt.

Zeagonit v. Capo di Bove.
Im Kölbchen reichlich Wasser, wird matt. In Pincette zertheilt sich etwas, färbt Flamme gelb und schmilzt zur opalartigen Kugel. Auf Kohle dehnt sich aus, zertheilt sich etwas und lässt sich zum Theil zum blasenarmen, opalartigen Glas schmelzen, während der ungeschmolzene Theil noch matt und scharfrandig erscheint. Mit Salzsäure scheidet er sehr gelatinöse Flocken aus, die bei längerem Erhitzen fast zur Gelatine werden.

Gismondin v. Vesuv.
Im Kölbchen reichlich Wasser. In Pincette färbt Flamme gelb, schmilzt leicht und ruhig zum blasenarmen Glas. Auf Kohle bleibt ruhig, wird matt, dann opalartig und lässt sich die Ecken zum opalartigen Glas abrunden. Mit Salzsäure scheidet die Kieselsäure flockig bis schuppig aus.

Herschelit v. Melbourne.
Im Kölbchen Wasser, wird matt und röthlich und zerfällt zu eckigen Stückchen. In der Pincette färbt Flamme gelb und schmilzt schwer und

ruhig zum farblosen, blasenarmen Glas. Auf Kohle wird matt, dann wieder ganz klar, glasig und fest und lässt die Ecken zum klaren, fast blasenfreien Glas abrunden. Mit Salzsäure gelatinöse Flocken.

Laumontit v. Plauen'schen Grund, Lake superior, Huelgolet. Im Kölbchen Wasser, wird matt. (Die Stücke aus Sammlungen werden dabei schwarz oder braun und geben einen brenzlichen Geruch, herrührend von der Gummilösung, mit der sie getränkt sind, um gegen das Zerfallen geschützt zu sein.) In Pincette färbt Flamme nicht deutlich, schmilzt ruhig oder unter schwachem Blasenwerfen zur kleinblasigen, porzellanartigen Kugel, die bei stärkerer Hitze zum Theil klar wird. Auf Kohle schmilzt schwer zur porzellanartigen Kugel, die bei längerem Blasen mehr glasig und blasig wird. Mit Salzsäure gelatinirt.

Charakteristisch ist noch für den Laumontit, dass man aus Sammlungen stets trübe, bröckelige Stücke vor sich hat, die jedoch beim Einlegen in Wasser wieder durchscheinend werden.

Skolezit v. Island, Faröer. Im Kölbchen Wasser, wird matt und undurchsichtig. In Pincette färbt Flamme nicht deutlich, schmilzt unter Verzweigen, Krümmen und Winden zur blasigen Kugel. Auf Kohle sintert schwer zur blasigen, undurchsichtigen Schlacke. Mit Salzsäure gelatinirt.

Faujasit v. Kaiserstuhl in Baden. Im Kölbchen Wasser, bleibt klar, behält Form und Glanz. In Pincette färbt Flamme gelb, schmilzt ruhig zur glasigen, blasigen Kugel. Auf Kohle wird matt und undurchsichtig, sintert dann zur blasigen Schlacke. Mit Salzsäure gelatinöse Flocken.

Analcim v. Fassathal, v. Cyklopen-Inseln b. Messina. Im Kölbchen Wasser, wird opalartig ohne Risse zu bekommen, bleibt fest und behält seinen Glanz bei. In Pincette färbt Flamme gelb, schmilzt ruhig ohne Aufblähen zur glasigen, blasenarmen Kugel. Auf Kohle bleibt ruhig, wird opalartig, dann glasig ohne die Form zu ändern oder rissig zu werden und schmilzt zur kleinblasigen, glasigen Kugel. Mit Salzsäure schleimiger Rückstand.

Chabasit v. Rübendörfel, Leitmeritz, Oberstein.

Phakolith v. Aussig, Lowositz. Im Kölbchen viel Wasser, wird rissig, bleibt aber klar. In Pincette färbt Flamme nicht deutlich, bläht sich auf und schmilzt schwer zur blasigen, opalartigen Kugel. Auf Kohle zertheilt sich etwas und dehnt sich [illegible]

lässt sich schwer zum opalartigen Glas abrunden. Mit Salzsäure schleimiger Rückstand.

Desmin v. Island, a. d. Schweiz, v. Margarita in Mexiko, Andreasberg.

Pufflerit v. Fassathal.

Sphärostilbit v. Faröer.

Epistilbit v. Berufjord auf Island.

Heulandit v. Island, Andreasberg, Fassathal.

Alle diese Mineralien verhalten sich vor dem Löthrohr gleich. Im Kölbchen Wasser, wird matt und undurchsichtig. In Pincette bläht sieh auf und zertheilt sich, krümmt und windet sich und schmilzt zum blasigen Glas. Färbt Flamme undeutlich oder gelb. Auf Kohle bläht sich auf, zertheilt, krümmt und windet sich, wird matt, dann glasig und blasig und lässt sich zum blasigen Glas abrunden Mit Salzsäure pulveriger bis schleimiger Rückstand.

Harmotóm v. Andreasberg, Oberstein, Dumbarton in Schottland. Im Kölbchen Wasser, wird matt bis milchglasartig. In Pincette färbt Flamme gelb, schmilzt schwer und ruhig zur blasenfreien Kugel. Auf Kohle wird matt, dann wieder glasig und rissig ohne die Form zu ändern und lässt sich theilweise zum blasenfreien, opalartigen Glas abrunden, während der übrige Theil des Stückchens noch scharfkantig erscheint. Mit Salzsäure lässt pulverigen Rückstand. Mit verdünnter Schwefelsäure Niederschlag.

Dass der Niederschlag aus reinem Baryumsulfat besteht, erkennt man auf folgende Weise. Man behandelt das feine Mineralpulver in einem Porzellanschälchen über der Spiritusflamme mit Salzsäure, dampft zur Trockne, löst unter Erwärmen in Salzsäure auf und filtrirt in einen kleinen, engen Probircylinder, setzt verdünnte Schwefelsäure zu und erhitzt, lässt absitzen und giesst das Klare ab, setzt Wasser zu und kocht, lässt wieder absitzen und giesst ab. So decantirt man 3 Mal. Den Niederschlag spült man in ein kleines Porzellanschälchen, dampft ein bis zur breiigen Consistenz, streicht den Brei auf eine Holzkohle, trocknet und glüht mit der Löthrohrflamme und untersucht ein Scheibchen in der Platinpincette auf Flammenfärbung. — Schön gelblichgrün.

Brewsterit v. Strontian in Schottland.

Im Kölbchen reichlich Wasser, wird matt. In Pincette färbt Flamme nicht deutlich, zertheilt sich und zerfällt dabei leicht, schmilzt schwer

zum grossblasigen Glas. Auf Kohle zertheilt sich und zerfällt, rundet sich dann schwer zum blasigen Glas ab. Von Salzsäure zersetzt unter Abscheidung pulveriger Kieselsäure. Mit verdünnter Schwefelsäure Niederschlag.

Die Strontianreaction ist durch den Baryt undeutlich gemacht; die Flamme zeigt eine Mischfarbe. Der Nachweis des Strontians gelingt mit Sicherheit auf folgende Weise: *) Man reibt den wie beim Harmotom erhaltenen zur Prüfung auf Flammenfärbung benutzten Niederschlag von Baryum- und Strontiumsulfat mit etwas Graphit in demselben Porzellanschälchen in dem er eingedampft wurde mittelst eines Glasstabes zusammen, befeuchtet und trocknet bis zur breiigen Consistenz, streicht auf Kohle, trocknet und glüht auf beiden Seiten mit der Reductionsflamme und bringt in dasselbe Schälchen zurück, setzt einige Tropfen Salzsäure zu, erwärmt und dampft zur Trockne, setzt einen Tropfen Wasser zu und füllt das Schälchen mit Alkohol, erwärmt und entzündet und bekommt beim Umrühren mit dem Glasstab eine ausgezeichnete Strontiumfärbung der Flamme.

Phillipsit v. Nidda in Hessen.

Im Kölbchen reichlich Wasser, wird matt bis milchglasartig. In Pincette färbt Flamme gelb, schmilzt ruhig zur glasigen, blasenarmen Kugel. Auf Kohle wird matt, dann allmählich wieder klar, ohne seine Form zu verändern, doch ist das Stückchen von Sprüngen durchsetzt und lässt sich theilweise zum opalartigen, blasenfreien Glas abrunden, während der übrige Theil des Stückchens noch scharfkantig erscheint. Mit Salzsäure flockige bis schleimige Kieselsäure. **) Mit verdünnter Schwefelsäure kein Niederschlag.

Apophyllit v. Utöe, Faröer, Fassathal, Dognaczka im Banat.

Im Kölbchen Wasser, wird matt. In Pincette färbt Flamme violett in der Nähe der Probe. Das Ende der Flamme erscheint mehr oder weniger gelb. (Am reinsten violett färbt der von Dognaczka, am wenigsten rein der von Andreasberg.) Schmilzt sehr leicht unter Aufschäumen zur glasigen, blasigen Kugel. Auf Kohle schmilzt leicht zur klaren, durchsichtigen Kugel. Mit Salzsäure scheidet Kieselsäure schleimig ab. Fluorreaction.

*) Vergl. Plattner-Richter's Probirkunst mit dem Löthrohr 5. Aufl. p. 168.

**) Ein Gelatiniren oder gelatinöse Flocken konnte ich auf diese Weise nicht hervorbringen.

Aus obigem Verhalten lässt sich der folgende **Schlüssel** zur Auffindung der Species ableiten:

Im Kölbchen kein Wasser:

1. Prehnit färbt Flamme undeutlich. Schäumt in Pincette auf.
2. Pektolith « « gelb. Schmilzt ruhig.
3. Datolith « « grün. (Botryolith)

Im Kölbchen Wasser:

Mit HCl gelatiniren oder geben gelatinöse Flocken:

[Nr. 4–13: Mit verd. Schwefelsäure kein Niederschl.]
[Nr. 4–12: Werden matt im Kölbchen]
[Nr. 4–10: Färben Flamme gelb.] Unterschieden durch ihr Verhalten in Pincette, auf Kohle, zu HCl u. s. w. s. oben.

4. Natrolith
5. Kalk-Natron-Mesotyp
6. Thomsonit
7. Herschelit
8. Zeagonit
9. Gismondin
10. Gmelinit

[Nr. 11–12: Färben Flamme nicht deutlich.]

11. Laumontit. In Pincette schmilzt ruhig oder mit schwachem Blasenwerfen.
12. Skolezit. In Pincette schmilzt unter Krümmen und Winden.
13. Faujasit. Bleibt klar im Kölbchen.
14. Edingtonit. Mit verd. Schwefelsäure Niederschlag.

Mit HCl geben schleimigen bis pulverigen Rückstand.

15. Analcim. Im Kölbchen wird opalartig, bleibt fest und behält seinen Glanz.
16. Chabasit. Im Kölbchen wird rissig, bleibt aber klar (zuckerartig).

[Nr. 17–22: In Pincette werden matt.]

[Nr. 17–18: In Pincette verzweigen, krümmen u. winden sich.] Unter sich nicht zu unterscheiden.

17. Desmin (Puffierit, Sphärostilbit)
18. Heulandit

[Nr. 19–20: In Pincette schmelzen · Nr. 21: ruhig.]

19. Harmotom. Mit verd. Schwefelsäure Niederschlag. Enthält kein Sr.
20. Brewsterit. Mit verd. Schwefelsäure Niederschlag. Enthält Sr.
21. Phillipsit. Mit verd. Schwefelsäure kein Niederschlag.
22. Apophyllit. In Pincette schmilzt sehr leicht unter Aufschäumen. Färbt Flamme nach Kali. Fluorreaction.

Den Edingtonit konnte ich mir leider nicht verschaffen. Da er aber Baryt enthält und nach allen Angaben mit Salzsäure gelatinirt, so muss er auf obige Weise sicher erkannt werden. Ebensowenig konnte ich Okenit, Foresit, Homilit bekommen.

Sieht man von den selteneren Zeolithen ab, so genügt folgender Schlüssel zur Erkennung:

Im Kölbchen kein Wasser.

1. Prehnit färbt Flamme undeutlich. Schäumt in Pincette auf.
2. Pektolith « « gelb. Schmilzt ruhig.
3. Datolith « « grün.

Im Kölbchen Wasser:

Mit HCl gelatiniren:

Mineral		Auf Kohle	
4. Natrolith 5. Natron-Kalk-Mesotyp	Färben Flamme gelb.	Auf Kohle schmelzen ruhig zur Kugel.	Unterschieden durch Kalkgehalt und versch. Blasigkeit der geschmolzenen Kugel.
6. Thomsonit		Auf Kohle schmilzt unter Aufblähen zur blas. Schlacke.	
7. Laumontit.	Färbt Flamme undeutlich.		

Mit HCl geben schleimigen oder pulverigen Rückstand.

8. Analcim. Im Kölbchen wird opalartig, bleibt fest und behält seinen Glanz.
9. Chabasit. Im Kölbchen wird rissig, bleibt aber klar (zuckerartig).

Mineral		
10. Desmin 11. Heulandit	Im Kölbchen werden matt.	In Pincette verzweigen, krümmen und winden sich.
12. Apophyllit		In Pincette schmilzt unter Aufschäumen, färbt Flamme nach Kali. Fluorreaction.
13. Harmotom		In Pincette schmilzt ruhig. Mit verd. Schwefelsäure Niederschlag.

Nicht mit voller Sicherheit lässt sich auf diese Weise der Thomsonit vom Mesolith unterscheiden, während er mit Natrolith und Skolezit nicht wohl verwechselt werden kann und wird man zur Unterscheidung auf eine quantitative Bestimmung der Kieselsäure angewiesen sein. Ebenso wird man den Desmin vom Heulandit nur durch eine quantitative Wasserbestimmung unterscheiden können.

Analytische Beiträge aus dem Laboratorium des Stevens Institute of Technology.

Von

Prof. **Albert R. Leeds.**

I. Wasseranalyse.

D e s t i l l i r t e s W a s s e r enthält öfters eine viel grössere Menge Ammoniak als das zu prüfende Trinkwasser. Nach dem Durchschnitte von neun im October und November 1877 gemachten Bestimmungen enthalten 100000 Theile Wasser aus dem Passaic Flusse 0,0033 Theile Ammoniak; wogegen das aus einem mit diesem Wasser gespeisten Dampfkessel durch Destillation erhaltene Wasser ungefähr 14 mal so viel Ammoniak (0,045 Theile) enthielt. Zur Bestimmung von salpetersauren Salzen ist ammoniakfreies Wasser unbedingt nothwendig, nicht aber zur Anwendung der N e s s l e r'schen Probe, ausgenommen bei der Zubereitung der Normalflüssigkeit. Gewöhnliches destillirtes Wasser wird mit einem oder zwei Gramm kohlensaurem Kali so lange gekocht bis die N e s s l e r'sche Probe keine weitere Wirkung darauf hervorbringt. Kohlensaures Natron ist nicht anwendbar, weil es die Reaction beeinflussen würde, wogegen die Gegenwart des kohlensauren Kalis vortheilhaft ist.

A p p a r a t z u r F a r b e n v e r g l e i c h u n g b e i m N e s s l e r i s i r e n u. s. w. Zur Vermeidung von Zeitverlust bei der Bestimmung des Ammoniakgehaltes in einer Folge von Destillaten durch Vergleichung mit immer neuen, gleichgefärbten Titerflüssigkeiten habe ich den in Fig. 33 abgebildeten Apparat anfertigen lassen.

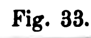


Fig. 33.



Derselbe besteht aus einem Gestell von Messing oder Zinn, ungefähr 16 Zoll breit und ebenso hoch, zur Aufnahme von 10 Probirgläsern, die genau 100 cc enthalten, wenn sie mit 6 Zoll Flüssigkeit gefüllt sind. Ein 4 Zoll breiter drehbarer Spiegel wirft die Lichtstrahlen

durch diese Vergleichungsgläser und durch $^3/_4$ Zoll lange und $^1/_4$ Zoll breite Einschnitte in einer unter denselben befindlichen Platte. Schliesslich fallen die Strahlen auf einen zweiten drehbaren Spiegel und erreichen so das Auge. Die Vergleichung der Auflösungen geschieht mittelst eines auf der Platte hin- und hergeschobenen Prismas. Da ich kein Flaschenprisma besass, so liess ich, nach Angabe des Prof. Morton, die zwei Seiten meines Prismas in vier Platten Spiegelglas einkitten. Das 10 Zoll lange und $2^1/_2$ Zoll breite Prisma wird am vorderen Ende gefüllt und dann zugesiegelt.

Eine Vergleichungsflüssigkeit für die Nüancen der Nessler'schen Probe bei sehr verdünnten sowohl, als bei stärkeren Ammoniaklösungen, war sehr schwer zu finden. Mein Assistent Dr. Geo. A. Prochazka erhielt die richtigen Farben mittelst neutralen Eisenchlorids, Schwefelcyankaliums und Nickelchlorürs, allein die Lösung zersetzte sich mit der Zeit. Nach vielen Versuchen mit Gold- und Platinchlorid und anderen färbenden Salzen, sowie mit Thee- und Caffe-Infusion, gelang es ihm endlich eine den Anforderungen genügende Vergleichsauflösung herzustellen, indem er eine verdünnte Lösung von gebranntem Zucker mit etwas Anilinroth versetzte. Ueber das Prisma in dem Apparat wird ein Probirgläschen mit destillirtem Wasser gesetzt. Die Farbe der Vergleichungsflüssigkeit ist so, dass ein durch den dicksten Theil des Prismas gehender Lichtstrahl einen Farbenton erhält, der 10 Centimilligramm Ammoniak entspricht. Eine Scala wird dann ein für allemal angefertigt, indem man die Farbentiefe der verschiedenen Theile des Prismas mit denjenigen vergleicht, welche man durch die Nessler'sche Probe in 100 oder 50 cc Ammoniaklösungen von bekannter Stärke erhält. Auf diese Weise gewinnt man Resultate, die bis auf 0,005 mg genau sind.

Chlorbestimmung. Es ergab sich, dass der Chlorgehalt des nicht ganz klaren Passaicwassers, nach der gewöhnlichen volumetrischen Methode mit chromsaurem Kali bestimmt, von dem durch das gravimetrische Verfahren erhaltenen abweicht, und dass bei sehr genauen Bestimmungen, oder wenn die im Trinkwasser verschiedener Orte vorhandenen Chlormengen zu vergleichen sind, das gravimetrische Verfahren vorzuziehen ist. So ergaben 2000 cc einer am 26. Nov. geschöpften Probe Passaicwasser, nach Verdampfung zur Trockne unter Hinzufügung von etwas Kalkwasser, um organische Substanzen zu zerstören, 0,0239 g Ag Cl, welches 0,295 Theilen Chlor in 100000 entspricht; weitere 1500 cc

derselben Probe, ebenso behandelt, ergaben 0,0178 g Ag Cl, was 0,293 Theilen in 100000 entspricht. Bei der Titrirung dagegen erhielt man aus zwei Portionen von je 50 cc nur 0,26 und 0,25 Theile. Man sieht, dass die Titrirung niedrigere Resultate ergab. Ein Zusatz von kohlensaurem Alkali zu einer Auflösung von Chlornatrium von bekannter Stärke hatte keinen Einfluss auf das Verfahren mit chromsaurem Kali. Hieraus darf man schliessen, dass obige Abweichungen nicht von der Gegenwart anderer Salze neben dem Chlorid in Trinkwassern herrühren, sondern dass sie vielmehr der Naturfarbe des Wassers zuzuschreiben sind, wodurch die Schlussreaction einzutreten scheint, ehe sie in Wirklichkeit stattfindet. Diese Ansicht wurde durch folgenden Versuch bestätigt:

500 cc Passaicwasser wurden mit einem kleinen Ueberschuss von Kalkwasser bis zur Trockenheit abgedampft, der Rückstand wurde heiss aufgelöst, bis auf 250 cc verdünnt und filtrirt:

50 cc = 1,03 cc Silberlösung, und dies entspricht 0,26 Thln. Cl in 100000
50 « = 1,00 « « « « « 0,25 « « « «
50 « desselben Wassers im Originalzustand 0,22 « « « «
50 « « « « « 0,20 « « « «

Hier verhalten sich die durch Titrirung bestimmten Chlormengen im Originalwasser und nachdem die färbenden organischen Substanzen zerstört worden waren, gerade wie die weiter oben volumetrisch und gravimetrisch bestimmten. Hieraus ist zu schliessen, dass bei der Titrirung von Wassern, die nicht ganz farblos sind, die organischen Substanzen vorher zerstört werden müssen, um genaue Resultate zu erlangen.

Verfahren zur Chlorbestimmung. Die normale Silberlösung erhält man, indem man 1,198 g des sorgfältig bereiteten trockenen salpetersauren Silbers auflöst und dann auf 1 Liter verdünnt, so dass 1 cc 0,25 mg Chlor gleichkommt. Die chromsaure Kalilösung wird bereitet, indem man 100 cc destillirten Wassers mit dem neutralen Salz sättigt, auf 200 cc verdünnt und dann den Chlorgehalt dieser Auflösung sorgfältig ermittelt. Zu diesem Zwecke füllt man eins der Probegläschen wie beim Nesslerisiren mit 50 cc destillirten Wassers und fügt mit einer 1 cc-Pipette 1 cc der chromsauren Kalilösung hinzu. Die Silberauflösung wird alsdann langsam hineingerührt bis man eine permanente rothe Färbung erhält. Der so gefundene Bruchtheil eines Cubikcentimeters muss nachher jedesmal von dem Resultat abgezogen werden, welches man mit dem Naturwasser erhält. Ein zweites Vergleichungsgläschen wird dann

bis zur 50 cc-Marke mit dem zu prüfenden Wasser gefüllt und wie oben mit 1 cc des Reagens behandelt. Die Hälfte der verbrauchten Cubikcentimeter Silberlösung gibt nach obiger Berichtigung die Chlormenge in 100000 Theilen.

Wenn die Wasser alle gefärbt sind und man die Titrirmethode mit der grösstmöglichen Genauigkeit anwenden will, so verdampfe man 500 cc mit einem kleinen Ueberschuss von Kalkwasser (1 cc ist gewöhnlich genügend) bis zur Trockenheit, was sich leicht und schnell in einer Platinschale mittelst einer Griffin'schen Lampe bewerkstelligen lässt. Man erhitze den Rückstand zum matten Glühen, behandle ihn mit heissem Wasser, filtrire, verdünne bis zu 100 cc und titrire in zwei Portionen von je 50 cc. Das hierbei angewandte Kalkwasser macht man am besten aus Kalk, den man durch Glühen reinen Marmors in einem Platintiegel erhalten hat.

Bestimmung von salpetersauren Salzen. — Der von Prof. Thorpe in seiner Originalmittheilung empfohlene Apparat wurde gebraucht, mit dem Unterschiede, dass eine Woulfe'sche Sicherheitsröhre sich als bequemer zur Einführung frischen Wassers beim Destilliren erwies als eine Trichterröhre, und dass die Abdampfung ohne Gefahr und mit grösserer Schnelligkeit mittelst einer Wetherill-Lampe als mittelst einer Bunsen'schen bis zur Trockenheit fortgesetzt werden konnte. Folgende Resultate ergaben sich.

I. Man destillirte 2,446 mg KNO_3 dreimal bis zur Trockenheit mit 3 g Zink in sehr dünnen Streifen und mit praecipitirtem Kupfer, jedesmal unter Zusatz von 15 cc Wasser. Die drei Destillate enthielten Ammoniak, welches bei drei Versuchen 2,38, 2,37 und 2,38 mg KNO_3 entsprach. In jedem Falle ergab eine nochmalige Destillation keine Spur von Ammoniak mehr.

II. Kupfer wurde mittelst 1,5 g Stahlspänen aus einer Auflösung von Kupfervitriol niedergeschlagen, sorgfältig gewaschen und mit weiteren 1,5 g Stahlspänen vermischt. Nach dreimaliger Destillation mit 2,446 mg KNO_3 und 15 cc Wasser, ergab sich eine 2,454 mg KNO_3 entsprechende Menge NH_3. Nach drei weiteren Destillationen mit je 15 cc Wasser ergaben sich ferner 0,015 mg KNO_3. Im Ganzen 2,469 mg.

Man sieht, dass die Resultate in I. geringer und die in II. höher sind als die theoretischen. Da mir die wahre Ursache dieser Verschiedenheit noch nicht bekannt war, so versuchte ich es ein elektropositiveres Element als Kupfer mit dem Eisen zu gebrauchen. Eine solche Verbindung war im Roheisen zu finden.

III. Nach dreimaliger Destillation von 3 g Roheisen mit 2,446 mg KNO_3 und 15 cc destillirtem Wasser wurde eine 5,206 mg KNO_3 entsprechende Ammoniakmenge gewonnen.

Da das in diesen und den folgenden Versuchen benutzte Wasser nicht eine Spur von Ammoniak enthielt, so rührte der Ueberschuss von Ammoniak wahrscheinlich von dem im Roheisen enthaltenen Stickstoff her. Obgleich sich Kalihydrat während der Reduction des salpetersauren Kalis bildete, und reines Wasser einer der schlechtesten Elektrolyten ist, so ergab der folgende Versuch dennoch ein unverkennbares Resultat:

IV. Bei dreimaliger Destillation von 3,65 g desselben Roheisens mit 15 cc aq. dest. fanden sich 0,01 mg NH_3.

V. Nach Schluss des IV. Versuchs wurden 0,3 g $NaOH$ (aus Natrium) in die Flasche gebracht; die Destillation wurde dann fortgesetzt:

1	Destillation, 3mal zur Trockenheit mit 15 cc	0,0325 mg NH_3
2	« « « « « «	0,0300 « «
3	« « « « « «	0,0325 « «
4	« « « « « «	0,0325 « «
5	« « « « « «	0,0075 « «
6	« « « « « «	0,0080 « «
7	« « « « « «	0,0090 « «
	Im Ganzen (NH_3 fährt fort sich zu entwickeln)	0,1520 mg NH_3.

Dieses Resultat ist nicht nur an sich interessant, sondern dient auch zur Warnung, dass man bei Reduction von salpetersauren Salzen durch Eisen sich erst versichern muss, dass das Eisen allein bei der Erwärmung mit alkalischen Flüssigkeiten kein Ammoniak entwickelt.

VI. 250 cc Passaicwasser vom 26. November 1877 wurden zur Trockenheit verdampft, wobei gegen Ende der Operation ein wenig Aetzkalk hinzugefügt wurde. Der Rückstand wurde dann mit 3 g Zinkspänen und mit schwammigem Kupfer dreimal unter Zusatz von je 15 cc destill. Wasser destillirt. Es ergaben sich 0,15 mg NH_3 = 0,222 Theilen HNO_3 in 100000.

VII. 250 cc desselben Wassers wurden ebenso behandelt, nur dass statt schwammigen Kupfers aus Kupfervitriol durch Eisenspäne erhaltener Niederschlag benutzt wurde. Resultat 0,14 mg NH_3.

VIII. 250 cc desselben Wassers, ebenso behandelt, nur mit 3,9 g Roheisen als Reductionsmittel:

1	Destillation,	3mal	zur	Trockenheit	mit	15 cc =	0,1450 mg NH_3
2	«	«	«	«	«	«	0,0175 « «
3	«	«	«	«	«	«	0,0150 « «
4	«	«	«	«	«	«	0,0250 « «
5	«	«	«	«	«	«	0,0100 « «
6	«	«	«	«	«	«	0,0225 « «
	Im Ganzen (NH_3 fährt fort sich zu entwickeln)						0,235 mg NH_3.

Das heisst es wurde ein Ueberschuss von 0,085 mg Ammoniak über die allen vorhandenen salpetersauren Salzen entsprechende Menge erhalten; und der Versuch war noch immer nicht zu Ende.

Nach obigen Resultaten ist es wahrscheinlich, dass ein Theil des Ammoniaks, welches sich mit in eisernen Kesseln erzeugtem Dampfe verdichtet, von der Reduction der im Speisewasser vorhandenen salpetersauren Salze herrührt.

Neues Verfahren zur Bestimmung von salpetersauren Salzen im Trinkwasser. In einer Probe Passaicwasser vom 26. November fanden sich bei Untersuchung von 500 cc 0,002 Theile Ammoniak und 0,02 Theile aus organischen Substanzen entstandenes Ammoniak in 100000 Theilen. Die gewöhnliche, ein Liter enthaltende Retorte wurde hierzu benutzt und nachdem, im zweiten Theil der Operation, sich durch den Zusatz von 50 cc übermangansauren Kalis und einer Lösung von Kalihydrat kein weiteres Ammoniak entwickelte, wurde mit dem Sieden nur so lange ausgesetzt, als nothwendig war um 6 g fein zertheiltes Zink und schwammiges Kupfer hinzuzufügen. Die übermangansaures Kali enthaltende Flüssigkeit färbte sich sofort grün und innerhalb zwei Minuten durch Bildung von Manganoxydhydrat röthlich braun. Von den Destillaten lieferten:

1) 100 cc	= 0,09 mg NH_3	5) 100 cc	= 0,02 mg NH_3
2) «	= 0,25 « «	6) «	= 0,01 « «
3) «	= 0,15 « «	7) «	= 0,00 « «
4) «	= 0,09 « «	Im Ganzen	= 0,61 mg NH_3.

Da bei der Ammoniakbestimmung 350 cc abdestillirt worden waren, so mussten nach der ersten Destillation jedesmal 100 cc siedendes destillirtes Wasser hinzugesetzt werden.

Die so erhaltene Ammoniakmenge ist etwa das Doppelte der richtigen (siehe oben VI). 50 cc der Lösung des übermangansauren Kalis wurden

deshalb mit 6 g Zink, Kupfer und Zusätzen von Decilitern destillirten Wassers allein destillirt.

1) 100 cc = 0,30 mg NH_3
2) « = 0,02 « «
3) « = 0,00 « «

Diese 0,32 mg von den obigen 0,61 mg abgezogen (= 0,29), geben 0,214 Theile HNO_3 in 100000, was beinahe genau dem Resultate des älteren Verfahrens entspricht. Die Menge der in der Permanganatauflösung befindlichen salpetersauren Salze wird ein für allemal festgestellt. Dieselbe wird mittelst einer 50 cc - Pipette genau abgemessen und die drei Bestimmungen mit dem Farbenvergleichungsapparat nehmen kaum $1^3/_4$ Stunden in Anspruch.

Wenn man Zeit hat, so kann man noch grössere Genauigkeit erzielen, indem man vor der Hinzufügung des Zinks und Kupfers, die Retorte abkühlen und sie eine Stunde lang, oder noch besser über Nacht, stehen lässt.

Bei diesem Verfahren wird vorausgesetzt, dass weder stickstoffhaltige organische Verbindungen noch Ammoniak selbst durch übermangansaures Kali zu salpeter- und salpetrigsauren Salzen oxydirt werden. Wäre dies dennoch der Fall, so hätte das Verfahren keinen Werth. Geeignete Versuche werden angestellt werden um diese Fragen zu entscheiden. Vorläufig weist die Uebereinstimmung der durch das neue und das alte Verfahren gefundenen Resultate darauf hin, dass in diesen Fällen wenigstens die Oxydation, wenn überhaupt welche stattfand, zu gering war, um das Ergebniss zu beeinflussen.*)

II. Bestimmung von Salpetersäure durch Umwandlung in Ammoniak.

A. In neutraler Auflösung.

1. 28 g dünne Zinkblechschnitzel mit aus einer Auflösung von Kupfersulfat niedergeschlagenem, schwammigem Kupfer wurden in einer Flasche mit 0,58 g KNO_3 und 50 cc Wasser bis zur Trockenheit destillirt. Die Destillate wurden in Normalsäure aufgefangen und mit der Normalnatronlösung titrirt. Die Destillate entsprachen 11,47 % KNO_3.

*) Seitdem ich Obiges schrieb, erschien eine Mittheilung von HH. S. Hoogewerff und W. A. van Dorp in den Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **10**, 1936, worin es heisst, dass ihren Versuchen nach Ammoniak nicht durch übermangansaures Kali oxydirt werde, dass sich aber Anilin in nicht unbedeutende Mengen von salpeter- und salpetrigsauren Salzen zerlege.

Der Rückstand wurde mit Zusatz von 15 cc Wasser 48 Stunden stehen gelassen und dann nochmals destillirt. Dies wurde in Zwischenräumen von 20 Minuten dreimal wiederholt und jedesmal wurden 15 cc Wasser hinzugesetzt. Diesen 60 cc entsprachen 2,26 %.

2. Man verfuhr wie oben, nur dass 42 Stunden verstrichen, ehe die ersten 50 cc destillirt wurden. Resultat 54 %. Nach dreimaliger weiterer Destillation mit je 15 cc erhielten wir 1,11 %. Drei weitere Destillationen nach Zusatz von 12 g Zinkschnitzeln ergaben 2,43 %. Total 57,54 %.

3. Mit 15 g Kupfer, das aus einer schwefelsauren Kupferlösung durch Ausfällung mit weichen Eisenspänen gewonnen worden war, ergaben sich, nach acht Destillationen, aus 145 cc Flüssigkeit nur 23,5 %, obgleich der Rückstand jedesmal eine Zeit lang stehen gelassen wurde. Dieser Versuch beweist, dass schwammiges Kupfer nöthig ist.

4. 25 g Zink wurden 10 Minuten lang in einer warmen, tief gefärbten Lösung von schwefelsaurem Kupfer gelassen. Eine grosse Menge von rothem, schwammigem Kupfer wurde niedergeschlagen (in einer kalten, verdünnten Lösung hätte man einen schwarzen Niederschlag erhalten). Die Destillation wurde nach 20 Stunden begonnen und ergab 81,6 %. Drei weitere mit Wasser allein, und eine mit Zugabe von 1 g Soda waren erfolglos.

B. In alkalischer Auflösung.

5. 28 g Zinkschnitzel und Kupferniederschlag wie oben wurden mit 50 cc Wasser und 0,498 g KNO_3 (ebensoviel wie in den Versuchen 2, 3 und 4) nebst 7 g Aetzkali eine Stunde lang stehen gelassen und dann destillirt. Resultat 97 %. Weitere Destillation blieb ohne Erfolg, obgleich eine zweite Flasche und eine zweite Lampe gebraucht wurden und der Inhalt nochmals vollständig destillirt ward.

C. In alkalischer Auflösung mit Roheisen.

6. In einem ähnlichen Apparat wurden 0,4281 g KNO_3 mit 60 g grauem Roheisen und 40 cc 15 procentiger KOH-Auflösung destillirt. Die Destillation ging ruhig vor sich und dauerte kaum $^3/_4$ Stunden. Resultat 100 %.

7. Die Analysen in diesem Versuch wurden alle mit denselben 60 g Roheisen gemacht.

Lösung cc	KNO_3 g	Blieb kalt stehen	Destill. dauerte	Gefunden g	Differenz
a. 50 aq.	—	—	1 Stunde	0	—
b. 40 $K\Theta H$ 15 %	—	1/2 Stunde	1 3/4 „	0	—
c. 30 aq.	0,4442	1 „	1 „	0,43317	—
15 „	—	—	—	0,00705	—
Im Ganzen				0,44022	— 0,00398
e. 65 aq.	0,49789	3 „	1 3/4 „	0,49462	— 0,00327
f. 50 „	0,49789	—	1 1/2 „	0,4926	— 0,00529
g. 50 „	0,49789	—	1 1/2 „	0,4931	— 0,00478
h. 50 „	0,49789	—	1 1/4 „	0,49613	— 0,00176
15 „	—	—	3/4 „		
i. 50 „	0,49789	—	1 3/4 „	0,4926	— 0,00529
15 „	—	—	3/4 „		
15 „	—	12 „	3/4 „		
k. 50 „	0,49789	—	1 3/4 „	0,49663	— 0,00126
15 „	—	—	3/4 „		
15 „	—	—	3/4 „		

Mit Ausnahme von 6 g $K\Theta H$ (in b) wurde kein Alkali benutzt. Nach acht Analysen mit den 60 g Roheisen und nachdem in jedem Falle alles Ammoniak, das zu bekommen war, sich entwickelt hatte, war das Resultat gleich 99,75 % des anfänglich hinzugesetzten Salpeters. Die Flüssigkeit brauste beim Sieden nicht auf, und in Versuch 6, bei welchem sich das theoretische Resultat ergab, dauerte die Destillation nur 3/4 Stunden d. h. nicht so lange als in den vorhergehenden.

Obige Versuche stützten sich auf die Annahme, dass der Kohlenstoff im Roheisen die positive Elektrode eines galvanischen Paares bilde und zur Reduction nothwendig sei. Um dies zu erproben, wurden 60 g feine Späne des weichsten schwedischen Schmiedeeisens mit 0,5025 g $KN\Theta_3$ + 50 cc einer 15procentigen $K\Theta H$-Lösung erwärmt, 16 Stunden lang stehen gelassen und dann destillirt. Resultat 37,89 %. Sehr fein zertheilter natürlicher Graphit 2,7 g und Wasser 50 cc wurden dann beigegeben, allein eine nochmalige Destillation ergab nur 4,4 %.

Dieses Resultat wurde durch Wiederholung des Versuchs in etwas veränderter Form bestätigt. 55 g des weichsten und feinsten Eisendrahts, der zu bekommen war, wurden klein geschnitten, mit Alkali und Säure gereinigt und dann mit 0,4555 g salpetersaurem Kali und 40 cc einer 15procentigen $K\Theta H$-Lösung destillirt. Resultat nur 32,5 %.

D. Untersuchung der Gase aus neutralen Lösungen.

In A wurden Zinkschnitzel von sehr dünnem mit der Scheere in feine Streifen geschnittenem Blech benutzt; da aber Prof. Thorpe*) angibt, dass das Zink 0,084 mm dick sein solle, so verschafften wir uns eine Bohrmaschine um möglichst feine Späne zu bekommen.

8. Zinkspäne 40 g und Kupferniederschlag wurden mit 0,5113 g $KN\Theta_3$ und 40 cc $H_2\Theta$ destillirt nnd ergaben 80,78 %. Ein Zusatz von 40 cc einer 15procentigen $K\Theta H$-Lösung bewirkte keine weitere Entwickelung von Ammoniak bei nochmaliger Destillation, und ist es daher wahrscheinlich, dass Stickstoff in anderer Form entwich.

9. Im vorigen Versuch wurde sofort destillirt, diesmal hingegen bei denselben Mengen erst nach Ablauf einer Stunde. Resultat 95,85 %. Ein Zusatz von Kalilauge blieb ohne Erfolg.

10. Um zu ermitteln, ob es möglich sein würde das Ammoniak vollständig wiederzugewinnen, wenn man lange genug wartete, ehe man zur Destillation schritte, wurden dieselben Mengen wie in 8 und 9 erst nach drei Stunden destillirt. Nur 93,34 % wurden erhalten.

11. Eine Flasche mit 15 g Zink und Kupferniederschlag nebst 1,5 g $KN\Theta_3$ wurde mit einer Schlange und einem Kühlrohr so verbunden, dass das Wasser in die Flasche zurücklief und die Gase in eine Absorptionsspectrum-Röhre (1 m lang und an beiden Enden mit Glasplatten versehen) strömten. Bald nach der Anwendung von Hitze zeigte das Spectroskop die Gegenwart von $N_2\Theta_4$ an. Auf diese Weise konnte man die Dämpfe von $N_2\Theta_4$ deutlich wahrnehmen, wenn die Menge des salpetersauren Salzes, das reducirt werden sollte, im Vergleich zu der des zu diesem Zwecke benutzten Zinks nicht sehr gering war. Es scheint also, dass ein Theil des Stickstoffs als Oxyd entweicht und dass die Menge desselben um so geringer als die der Reductionsmittel grösser ist.

Um zu ermitteln, ob Zink oder Kupfer allein die Bildung des Oxyds bewirkten, wurde jedes der beiden Metalle in feiner Zertheilung mit einer $KN\Theta_3$-Auflösung gekocht, der Dampf verdichtet und die Gase in die Absorptionsröhre geleitet. Es zeigten sich keine Absorptionslinien, bis man dem Kupfer etwas Zink oder dem Zink etwas Kupfer beigab — dann aber wurden sie sehr auffallend.

---

*) Journ. Chem. Soc. 11, 1873.

E. Bewirkt Kupfer allein die Reduction von salpetersauren Salzen zu Ammoniak?

Bekanntlich ist der durch Zink aus einer schwefelsauren Kupferlösung gewonnene Niederschlag roth, wird nach dem Herausnehmen aus der Flüssigkeit dunkler, und nimmt endlich, wenn das Kupfersalz durch das schwefelsaure Zink ersetzt ist, eine schwarze Farbe an. Gladstone und Tribe*) haben nachgewiesen, dass die Bildung des schwarzen Niederschlags von einer secundären Wirkung herrührt, und dass derselbe auf 100 Theile Kupfer 74 Theile Zink enthält. Ohne diese Resultate der HH. Gladstone und Tribe zu kennen, dürfte man vernünftigerweise annehmen, dass der schwarze Niederschlag aus fein zertheiltem Kupfer bestehe. Ohne weitere Beimischung von Zink, ausser was er schon enthält, wirkt derselbe kräftig reducirend, wie es folgender Versuch beweist:

12. 14 g des sorgfältig gewaschenen Niederschlags wurden mit 0,2489 g $KN\Theta_3$ und 15 cc Wasser erwärmt. Anfangs entwickelten sich rothe Dämpfe und man erhielt eine Ammoniakmenge, welche 9,71 % des salpetersauren Salzes entsprach.

13. Verschiedene Portionen des Niederschlags wurden mit schwefelsaurem Kupfer und verdünnter Schwefelsäure so lange behandelt und sorgfältig gewaschen, bis keine Spur von Zink zurückblieb. Das so gewonnene, reine, schwammige Kupfer war glänzend roth. Jede Spur von Ammoniak wurde dann entfernt, indem man dasselbe so lange mit Wasser in einem Destillationsapparate erhitzte, bis das Destillat beim Nesslerisiren kein Ammoniak mehr erkennen liess. Bei drei Versuchen mit 6 bis 10 g Kupfer und $KN\Theta_3$-Auflösung von verschiedener Stärke, fand sich kein Ammoniak oder doch so wenig, dass dasselbe mit der Nessler'schen Probe nicht mehr nachgewiesen werden konnte. Beim ersten Versuch bewirkte nicht einmal der Zusatz von Kalihydrat die Entwicklung von Ammoniak.

14. Ein ganz anderes Resultat wurde erhalten bei der Digestion von reinem Zink in einer neutralen $KN\Theta_3$-Lösung. 5 g Zink und 2,446 mg $KN\Theta_3$ wurden mit 3 Portionen Wasser von je 15 cc destillirt und ergaben 0,31 mg Ammoniak. Drei weitere Destillationen mit je 15 cc Wasser ergaben noch 0,01 mg. Die Menge des $KN\Theta_3$ entsprach 0,41 mg Ammoniak. Wenn also die Zinkfläche sehr gross ist im Ver-

*) Journ. Chem. Soc. 11, 452.

gleich zu der Menge des KNO_3, so wird eine beträchtliche Quantität des letzteren reducirt.

Zum Schluss möchte ich meine Anerkennung für den Beistand meines Assistenten, Dr. Geo. A. Prochazka, bei den obigen ziemlich mühsamen Versuchen aussprechen.

Zur Butterprüfungsmethode von Hehner.

Aus der milchwirthschaftlichen Versuchs-Station Raden.

Von

Dr. W. Fleischmann und Dr. P. Vieth.

Referent: Dr. W. Fleischmann.

Die in dieser Zeitschrift **16**, 145—156 (1877) ausführlich beschriebene Methode der Prüfung der Butter auf Verfälschung mit fremden Fetten von Hehner und Angell beansprucht nach zwei Seiten hin ein besonderes Interesse. Zunächst eröffnet sie unsern Anschauungen über die Constitution des Butterfettes neue Gesichtspunkte, und weiter erscheint es von grosser Wichtigkeit, näher zu prüfen, ob sie der in jüngster Zeit allerorts mit regem Eifer angestrebten Controle der Nahrungsmittel in der That das leistet, was sie nach Hehner's Behauptung leisten soll. Hehner und Angell geben bekanntlich auf Grund ihrer Arbeiten an, dass die drei Säuren Palmitin-, Stearin- und Oleïnsäure für alle rein dargestellten und von ihnen geprüften Fette thierischen Ursprungs mit alleiniger Ausnahme des Butterfettes durchschnittlich in Summa 95,5 %, für letzteres aber 87,5 % betrügen, und betrachten eine Buttersorte als verfälscht, sobald das aus derselben dargestellte reine Fett bei der vorgeschriebenen Prüfung eine Zahl liefert, welche grösser als 87,5 % oder höchstens als 88,0 % ist. Treffen diese Angaben zu, so lässt sich leicht berechnen, mit wie vielen Procenten eines fremden thierischen Fettes eine Probe des aus verfälschter Butter dargestellten reinen Fettes versetzt ist, und zwar, wenn man mit x die Procentzahl des zugesetzten fremden Fettes und mit m die für die Summe der genannten drei Fettsäuren gefundene Procentzahl bezeichnet, durch die einfache Formel

$$x = (m - 87,5) . 12,5.$$

Bisher wurde nach dem Vorgang von Völcker und Bromeis ziemlich allgemein angenommen, dass das Butterfett enthalte:

Tristearin und Tripalmitin . . .	68 %
Trioleïn	30 «
Andere Triglyceride	2 «
	100 %.

Mit diesen über die Constitution des Butterfettes festgehaltenen Anschauungen lassen sich aber die Angaben Hehner's, nach welchen das Butterfett an Triglyceriden der Stearin-, Palmitin- und Oleïnsäure entschieden weit weniger als 98 % enthalten muss, nicht in Einklang bringen.

Nimmt man für die Summe der genannten drei Säuren im Butterfett die Zahl 87,5 an, fasst man diese Summe als Stearinsäure auf und berechnet sodann die Menge des entsprechenden Tristearins, so erhält man die Zahl 91,41. Demnach müsste aber die Summe aller übrigen Triglyceride des Butterfettes 8,59, und nicht, wie man früher annahm, nur 2 % betragen.

Um zu untersuchen, ob die von Hehner für die Summen der drei nicht in Wasser löslichen Fettsäuren in thierischen Körperfetten einerseits und im Butterfett andererseits angegebenen Zahlen zutreffend wären, wurde eine Reihe von Prüfungen verschiedener Fette genau nach der gegebenen Vorschrift ausgeführt.

Die ersten fünf Prüfungen erstreckten sich auf vier verschiedene Proben von Butter, welche an verschiedenen Tagen in der Meierei der Gutswirthschaft Raden gewonnen worden war, und auf eine Probe von Schweinefett, und es wurden dabei für die Summe der drei Fettsäuren, um welche es sich handelt, folgende Zahlen erhalten:

1. erste Probe von Butterfett . . .	88,65 %
2. zweite « « « . . .	88,59 «
3. dritte « « « . . .	88,21 «
4. vierte « « « . . .	88,60 «
5. eine « « Schweinefett . .	96,28 «

Diese sämmtlichen Zahlen waren höher, als die von Hehner für die entsprechenden Fettarten angegebenen. Da eine etwa vorhandene Fehlerquelle nur in dem schliesslichen Austrocknen der ausgewaschenen Fettsäuren zu constantem Gewicht vermuthet werden konnte, so wurde dieser Operation eine ganz besondere Aufmerksamkeit zugewendet. Für weitere vier verschiedene Butterproben aus der erwähnten Meierei und für drei Sorten von Schweinefett wurden die folgenden Zahlen gewonnen:

6. erste Probe von Butterfett . . .	87,45 %
7. zweite « « « . . .	87,71 «

8. dritte Probe von Butterfett . . 87,22 %
9. vierte « « « . . 87,34 «
10. erste « « Schweinefett . . 95,68 «
11. zweite « « « . . 95,60 «
12. dritte « « « . . 95,43 «

Für ein Gemisch aus gleichen Theilen Butterfett und Schweinefett wurde endlich gefunden:

13. erste Bestimmung . . . . . 91,81 %
zweite « . . . . . 91,62 «
im Mittel . 91,715 %.

Nach der oben angegebenen Formel berechnet sich die procentische Menge x von Schweinefett in diesem Gemisch wie folgt:

$$x = (91,715 - 87,500) \, . \, 12,5 = 52,69 \%.$$

Herr Prof. Dr. K. Birnbaum in Carlsruhe, welcher die Hehner'sche Methode ebenfalls prüfte und dieselbe mit einigen kleinen Modificationen in Ausführung bringt, theilte mir gütigst brieflich einige Notizen mit, die ich hier folgen lasse.

I. Es lieferte an unlöslichen Fettsäuren Fett aus Butter, dem Carlsruher Wochenmarkt entnommen, bei zwei neben einander ausgeführten Prüfungen 86,53 und 86,46 %. Nachdem diese Butter nahezu drei Wochen lang gestanden und stark ranzig geworden war, ergab das Fett derselben 86,87 % in Wasser unlöslicher Fettsäuren. Die Differenz zwischen der letzten Prüfung und den beiden ersten Prüfungen darf wohl als innerhalb der Fehlergrenzen der Prüfungsmethode liegend angesehen werden. Gibt man das zu, so erkennt man, dass sich in Butter, wenigstens während der ersten Stadien des Ranzigwerdens, die Summe der in Rede stehenden Fettsäuren nicht ändert. Die mit dem Ranzigwerden verbundenen Zersetzungen scheinen sich also zunächst nur auf die Triglyceride der flüchtigen Fettsäuren und nicht, wie dies früher Einzelne anzunehmen geneigt waren, auch auf das Oleïn zu erstrecken.

II. Kunstbutter aus Frankfurt am Main ergab bei zwei Prüfungen 92,16 und 91,98, im Mittel also 92,07 % und

III. Kunstbutter aus München 92,5 %.

Diese beiden Sorten von Kunstbutter waren also nicht aus thierischem Körperfett allein, sondern aus einem Gemenge von solchem und Butterfett dargestellt.

Wir wollten schon von einer weiteren Erprobung der Hehner'schen Butterprüfungsmethode, die uns in erster Linie wegen ihrer Bedeutung

für die Kenntniss der Constitution des Butterfettes interessirt hatte, absehen, als uns ein Umstand veranlasste, die Arbeiten auf's Neue aufzunehmen. Es wurde uns nämlich ein im ersten Hefte des Journal of the Royal Agricultural Society of England, Jahrgang 1877, abgedrucktes Referat über eine einschlägige Arbeit von J. Bell, Vorstand des chemischen Laboratoriums von Somerset House, bekannt. Bell gibt die Analysen von 117 englischen Butterproben und bestimmte in 50 derselben den Procentgehalt des Fettes an in Wasser unlöslichen Fettsäuren. Die erhaltenen Procentzahlen für letztere schwanken zwischen 85,50 und 89,80. Stimmt auch das Mittel aus diesen beiden Angaben, die Zahl 87,65, mit der von Hehner angegebenen Zahl bis auf 0,15 überein, so ginge aus der Arbeit Bell's doch hervor, dass der Zahl 87,5 nicht die Constanz zukommt, welche derselben von Hehner für das Butterfett vindicirt wird, und hiermit würde die Hehner'sche Probe ja sehr an Sicherheit und praktischem Werth verlieren. Merkwürdigerweise ergaben gleich unter den nächsten Proben von Butter, welche genau wie früher geprüft wurden, einzelne auffallend hohe Zahlen.

14. Butter aus der Gutsmeierei Raden, dargestellt Ende October 1876, bis Ende Mai 1877 im Keller des Laboratoriums aufbewahrt und dann untersucht:

Butter:	3,4789 g.	Unlösliche Fettsäuren:	3,1005 g	= 89,12 %
«	3,5613 «	« «	3,1788 «	= 89,26 «
«	3,9520 «	« «	3,5256 «	= 89,21 «
«	3,7211 «	« «	3,3343 «	= 89,61 «
			Mittel	= 89,30 %.

15. Butter im Laboratorium am 3. Juni 1877 dargestellt und unmittelbar darauf untersucht:

Butter:	3,1413 g.	Unlösliche Fettsäuren:	2,7472 g	= 87,45 %
«	3,2450 «	« «	2,8462 «	= 87,71 «
«	3,3092 «	« «	2,8863 «	= 87,22 «
«	3,0490 «	« «	2,6630 «	= 87,34 «
			Mittel	= 87,43 %.

16. Reine Butter aus der Meierei zu Tolzin, am 6. October 1877 geprüft:

Butter:	3,3483 g.	Unlösliche Fettsäuren:	3,0480 g	= 91,03 %
«	3,9987 «	« «	3,6457 «	= 91,17 «
			Mittel	= 91,10 %.

17. Reine Butter aus der Meierei zu Raden, am 7. und 8. October geprüft:

Butter:	3,9238 g.	Unlösliche Fettsäuren:	3,5425 g	= 90,28 %
«	3,8723 «	« «	3,4872 «	= 90,06 «
«	3,9780 «	« «	3,5916 «	= 90,27 «
«	4,3789 «	« «	3,9617 «	= 90,47 «
			Mittel	= 90,27 %.

Fünf weitere Butterproben, welche untersucht worden waren, hatten uns im Mittel aus mehreren Einzelprüfungen beziehungsweise die Zahlen 90,35, 90,35, 90,28, 88,45 und 89,39 ergeben.

Diese hohen Zahlen waren uns sehr auffallend, und wir mussten uns die Frage vorlegen, ob vielleicht bei der Prüfung eine der vorkommenden Operationen doch nicht ganz richtig und exact ausgeführt wurde. Die Verseifung des reinen Butterfettes sowie die Zersetzung der Seifen war, wie wir uns stets überzeugten, eine vollkommene, und auch beim Austrocknen der unlöslichen Fettsäuren konnten Fehler nicht vorgekommen sein. Zweifelhaft waren wir nur darüber, ob die Trennung der löslichen Fettsäuren von den unlöslichen durch Auswaschen mit kochendem Wasser stets vollkommen gelungen war. Wir arbeiteten ganz genau nach Hehner's Angaben und verwendeten zum Auswaschen gewöhnlich 0,75 bis 1,00 l Waschwasser, nur die eine Abweichung von Hehner's Vorschriften hatten wir uns erlaubt, dass wir das Filtrat auf seine Reaction nicht mit Lackmustinctur, sondern mit sehr empfindlichem Lackmuspapier untersuchten. Der Umstand, dass die einzelnen mit einer bestimmten Buttersorte angestellten Prüfungen stets ganz befriedigend für diese Methode mit einander übereinstimmten, schloss die Möglichkeit eines Fehlers deswegen nicht aus, weil sie stets unter ganz gleichen Bedingungen, namentlich mit Verwendung annähernd gleicher Mengen von Waschwasser ausgeführt wurden. Um Klarheit zu erhalten, wurde nun zunächst untersucht, in wie weit die Resultate durch die Mengen des Waschwassers innerhalb bestimmter Grenzen beeinflusst wurden.

18. Dieselbe Butter wie sub Nr. 16, am 14. November 1877 geprüft, aber die unlöslichen Fettsäuren länger ausgewaschen:

Butter: 4,0323 g. Unlösliche Fettsäuren: 3,6181 g = 89,73 %.

Der Unterschied zwischen den Resultaten der Prüfungen derselben Buttersorte sub Nr. 16 und Nr. 18 betrug also 91,10 — 89,73 = 1,37 %.

19. Dieselbe Butter wie sub Nr. 17, am 13. und 14. December untersucht unter Anwendung von mehr Waschwasser:

Butter:	2,3139 g.	Unlösl. Fetts.:	2,0566 g = 88,88 %;	1100 cc Waschw.
«	2,3123 «	« «	2,0451 « = 88,44 «	1150 « «
«	2,4644 «	« «	2,1762 « = 88,31 «	1350 « «

Der grösste Unterschied zwischen den Resultaten der Prüfung derselben Buttersorte sub Nr. 17 und Nr. 19 betrug also: 90,27 — 88,31 = 1,96 %.

20. Butter aus der Meierei zu Alt-Kätwin. Mit dieser Butter wurden nicht weniger als 30 Einzelprüfungen unter Anwendung verschiedener Mengen von Waschwasser angestellt, und schwankten dabei die Procentzahlen für die Summe der unlöslichen Fettsäuren zwischen 90,49 und 87,51.

Durch diese Versuche wurde Folgendes festgestellt:

a) Lackmuspapier, auch das empfindlichste, ist unbrauchbar zur Prüfung des Waschwassers beim Auswaschen der unlöslichen Fettsäuren auf dem Filter.

b) Die unlöslichen Fettsäuren lassen sich nicht für alle Proben gleich leicht mit kochendem Wasser auswaschen; bald sind grössere, bald kleinere Mengen kochenden Wassers nöthig. Wenn auch die Menge des nöthigen Waschwassers von der Schnelligkeit, mit welcher das verwendete Filter durchströmt wird, abhängt, so genügt dieser Umstand doch nicht allein, um den wechselnden Verbrauch an Waschwasser zu erklären. Es kommen dabei vielmehr noch andere Verhältnisse in Betracht.

c) Die von Hehner angegebene durchschnittliche Menge von Waschwasser im Betrage von 0,75 l genügt bei etwa 3 g Substanz für die meisten Fälle nicht.

d) Die Trennung der löslichen Fettsäuren von den unlöslichen durch Auswaschen der letzteren auf dem Filter ist eine Operation, welche die grösste Aufmerksamkeit erfordert, und welche zu einer Quelle sehr in's Gewicht fallender Fehler werden kann. Selbst empfindliche Lackmustinctur zeigt die Endreaction nicht mit der wünschenswerthen Schärfe an, indem eine ganz schwach saure Reaction auch nach sehr langem Auswaschen, wenn man 2 l und mehr an kochendem Waschwasser verwendet, nicht völlig zum Verschwinden kommt.

In der Folge wurde das Waschwasser stets mit empfindlicher Lackmustinctur geprüft, indem man etwa 5 cc desselben zu einigen in weiten

*) Vergl. hierzu die Abhandlung von Heintz, diese Zeitschr. 17, 162.

Reagenscylindern enthaltenen Tropfen Lackmustinctur so lange zufliessen liess, bis sich die äusserst schwach saure Reaction nicht weiter verminderte.

Nachdem in Nr. 49 der Milchzeitung von 1877, S. 673 die Frage aufgeworfen war, ob die in neuerer Zeit aus Amerika nach Hamburg importirte Butter reine Kuhbutter, oder ob sie mehr oder weniger mit fremden Fetten versetzt sei, beschlossen wir weitere Versuche über die Brauchbarkeit der Hehner'schen Butteruntersuchungsmethode mit amerikanischer Butter anzustellen, und ich wandte mich zu dem Ende an einen mir befreundeten Butterhändler, Herrn G. A. Boysen in Hamburg, mit der Bitte, mir womöglich eine Anzahl von amerikanischen Butterproben zuzusenden. Gegen Ende Januar 1878 erhielt ich von dem genannten Herrn meinem Wunsche gemäss 11 Proben von amerikanischer Butter, welche von ihm selber aus den Originalgebinden entnommen worden waren, ferner eine Probe von Hamburger Kunstbutter und von amerikanischem Oleo-Margarin, welches als Rohmaterial für deutsche Kunstbutterfabriken importirt wird. Sämmtliche Proben waren einzeln in Gläschen sauber verpackt und mit verschiedenen Bezeichnungen versehen.

Die Resultate der Prüfung folgen im Nachstehenden:

21. Amerikanische Butter, bezeichnet mit Nr. 1, als Prima Yellow Goshen Butter und mit der Bemerkung »muthmaasslich verfälscht«.

30. Jan. 1878.	Subst.	2,3838 g.	Unlösl. Fetts.	2,0876 g = 87,58 %
« « «	«	3,1623 «	« «	2,7828 « = 88,00 «
14. Febr. «	«	2,1142 «	« «	1,8421 « = 87,13 «
16. « «	«	2,0284 «	« «	1,7697 « = 87,25 «

Bei den beiden letzten Proben vom 14. und 16. Februar waren 2 l Waschwasser, bei den zwei ersten Proben aber weniger verwendet worden.

22. Amerikanische Butter, bezeichnet mit Nr. 2 und der Bemerkung »muthmaasslich verfälscht«.

31. Jan. 1878.	Subst.	2,6200 g.	Unlösl. Fetts.	2,3043 g = 87,95 %
« « «	«	2,7690 «	« «	2,4482 « = 88,42 «
14. Febr. «	«	2,0056 «	« «	1,7576 « = 87,63 «
16. « «	«	2,2761 «	« «	1,9948 « = 87,64 «

Bei den beiden letzten Proben vom 14. und 16. Februar waren wieder 2 l Waschwasser, bei den zwei ersten Proben aber weniger verwendet worden.

23. Amerikanische Butter, bezeichnet mit Nr. 3 und der Bemerkung »muthmaasslich verfälscht«.

	Substanz:	Unlösl. Fetts.:		
1. Feb. 1878.	2,8640 g.	2,5363 g = 88,56 %,	1,25 l Waschw.	
« « «	2,4395 «	2,1422 « = 87,81 «	1,75 « «	
4. « «	1,6436 «	1,4210 « = 86,46 «	2,00 « «	, Filtrat trüb
« « «	1,7899 «	1,5562 « = 86,94 «	2,00 « «	« «
18. « «	2,0085 «	1,7657 « = 87,91 «	1,66 « «	
19. « «	2,3760 «	2,0885 « = 87,90 «	2,00 « «	

24. Amerikanische Butter, bezeichnet mit Nr. 4 und der Bemerkung »muthmaasslich verfälscht«.

	Substanz:	Unlösl. Fetts.:	
2. Feb. 1878.	2,4370 g.	2,1365 g = 87,67 %,	2,00 l Waschwasser
« « «	2,4514 «	2,1565 « = 87,97 «	2,00 « «
13. « «	2,0153 «	1,7759 « = 88,12 «	1,50 « «

25. Amerikanische Butter, bezeichnet mit der Zahl 20.

	Substanz:	Unlösl. Fetts.:		
7. Feb. 1878.	2,1383 g.	1,8178 g = 85,01 %,	3 l Waschw.,	getrübt
« « «	1,8032 «	1,5102 « = 83,75 «	3 « «	«
11. « «	1,7973 «	1,5275 « = 84,99 «	2,5 « «	«
« « «	2,3165 «	1,9873 « = 85,79 «	2,5 « «	klar
13. « «	1,9419 «	1,6684 « = 85,92 «	1,5 « «	«

Hier fällt der sehr niedrige Gehalt an unlöslichen Fettsäuren auf.

26. Amerikanische Butter bezeichnet durch das Wort »Ruh«.

	Substanz:	Unlösl. Fetts.:	
20. Feb. 1878.	2,5545 g.	2,2410 g = 87,73 %,	2 l Waschwasser
21. « «	2,5550 «	2,2392 « = 87,64 «	2 « «

27. Amerikanische Butter, bezeichnet mit dem Buchstaben K.

	Substanz:	Unlösl. Fetts.:	
18. Feb. 1878.	2,2660 g.	1,9599 g = 86,49 %,	1,66 l Waschwasser
19. « «	2,4637 «	2,1310 « = 86,50 «	2,00 « «

28. Amerikanische Butter, bezeichnet mit dem Buchstaben L.

	Substanz:	Unlösl. Fetts.:		
20. Feb. 1878.	2,3737 g.	2,0508 g = 86,40 %,	2 l Waschwasser,	klar
21. « «	2,1150 «	1,8196 « = 86,01 «	2 « «	trüb
2. März «	2,4528 «	2,1246 « = 86,62 «	1,5 « «	klar.

29. *Amerikanische Butter*, bezeichnet mit dem Buchstaben M.

	Substanz:	Unlösl. Fetts.:		
22. Feb. 1878.	2,0430 g.	1,7845 g = 87,30 %,	1,50 l Waschwasser	
23. « «	2,6564 «	2,3296 « = 87,70 «	1,66 « «	
4. März «	2,0356 «	1,7839 « = 87,64 «	1,50 « «	

30. *Amerikanische Butter*, bezeichnet mit den Buchstaben N.H.

	Substanz:	Unlösl. Fetts.:		
22. Feb. 1878.	2,1329 g.	1,8512 g = 86,79 %,	1,5 l Waschwasser,	klar
23. « «	2,2635 «	1,9507 « = 86,18 «	2 « «	trüb.

31. *Amerikanische Butter*, versehen mit dem Zeichen $\overset{0\,0\,0}{\underset{0\,0\,0}{\circ}}$

	Substanz:	Unlösl. Fetts.:	
25. Feb. 1878.	1,8201 g.	1,5635 g = 85,90 %,	1,5 l Waschwasser
27. « «	2,5436 «	2,1837 « = 85,85 «	2 « «

Ist das Princip der *Hehner*'schen Prüfungsmethode richtig, so müssen die 11 untersuchten Butterproben ausnahmslos als unverfälschte Kuhbutter erklärt werden. Die Summe der unlöslichen Fettsäuren übersteigt die Procentzahl 88 nicht; mehrfach liegt die fragliche Zahl sogar zwischen 85 und 86 %.

Nachdem diese Arbeit beendigt war, wurden noch einige mecklenburgische Buttersorten untersucht.

32. *Reine Butter aus der Meierei Niegleve*, Probe entnommen am 19. Februar 1878.

	Substanz:	Unlösl. Fetts.:	
25. Feb. 1878.	2,0821 g.	1,8142 g = 87,13 %,	1,5 l Waschwasser
27. « «	2,1643 «	1,8827 « = 86,99 «	2,0 « «

33. *Reine Butter aus der Meierei Raden*, Probe entnommen am 1. März 1878.

	Substanz:	Unlösl. Fetts.:	
2. März 1878.	2,5743 g.	2,2290 g = 86,59 %,	2,0 l Waschwasser
4. « «	2,2865 «	1,9808 « = 86,63 «	1,5 « «

34. *Reine Butter aus der Meierei Schlieffenberg*, Probe entnommen am 19. Februar 1878.

	Substanz:	Unlösl. Fetts.:		
28. Feb. 1878.	2,1779 g.	1,8718 g = 85,95 %,	2,0 l Waschwasser,	trüb
1. März «	2,1376 «	1,8485 « = 86,48 «	1,5 « «	klar
5. « «	2,4268 «	2,0980 « = 86,45 «	1,5 « «	« .

35. Reine Butter aus der Meierei Tolzin, Probe entnommen am 19. Februar 1878.

	Substanz:	Unlösl. Fetts.:		
28. Feb. 1878.	2,4360 g.	2,1093 g = 86,59 %.	2,0 l	Waschwasser
1. März «	2,0325 «	1,7699 « = 87,08 «	1,5 «	«
5. « «	2,2313 «	1,9340 « = 86,68 «	1,5 «	«

Schon im vorigen Jahre war weiter untersucht worden:

36. Butterfett aus Schafmilch, dargestellt im Laboratorium.

1. Aug. 1877.	Subst.	1,5206 g.	Unlösl. Fetts.	1,3374 g = 87,95 %
« « «	«	1,5487 «	« «	1,3569 « = 87,79 «

37. Butterfett aus Ziegenmilch, dargestellt im Laboratorium.

8. Sept. 1877.	Subst.	3,0755 g.	Unlösl. Fetts.	2,7143 g = 88,25 %
« « «	«	3,2885 «	« «	2,9089 « = 88,46 «

Diese beiden Bestimmungen sind höchst wahrscheinlich noch um ein Geringes zu hoch, da hierbei die Prüfung des Waschwassers noch nicht mit Lackmustinctur ausgeführt worden war.

38. Butterfett aus Stutenmilch, dargestellt im Laboratorium.

29. Aug. 1877.	Subst.	3,3179 g.	Unlösl. Fetts.	3,0959 g = 93,31 %
« « «	«	3,3878 «	« «	3,1397 « = 92,68 «

Auch hier war das Waschwasser noch nicht mit Lackmustinctur geprüft worden, und sind daher die Resultate möglicher Weise etwas zu hoch ausgefallen. Jedoch ist zu bemerken, dass der Geruch nach Buttersäureäther, der in allen anderen Fällen bei der Verseifung sehr deutlich auftrat, in diesem Falle durchaus nicht wahrgenommen werden konnte. Da der etwa gemachte Fehler unmöglich 5 % ausmachen kann, so müssen wir schliessen, dass die Summe der unlöslichen Fettsäuren in dem von uns geprüften Fett aus Stutenmilch grösser war, als sie durchschnittlich in dem Fett aus Kuhmilch ist.

Bei der Untersuchung von Oleo-Margarin, Kunstbutter oder thierischen Körperfetten ist es selbstverständlich viel leichter, gut übereinstimmende Resultate für die Summe der unlöslichen Fettsäuren zu erhalten, da es sich hierbei nur um die Trennung des bei der Verseifung abgeschiedenen Glycerins und der durch die Zersetzung der Seifen gebildeten Salze von den unlöslichen Fettsäuren handelt. Im Nachstehenden folgen die Resultate der Prüfung verschiedener der genannten Stoffe.

39. Kunstbutter von Sarg's Sohn & Co. in Wien, sogenannte Prima Wiener Sparbutter, ungesalzen.

16. Aug. 1877. Subst. 2,8184 g. Unlösl. Fetts. 2,6982 g = 95,73 %
« « « « 2,8025 « « « 2,6819 « = 95,70 «
« « « « 2,4369 « « « 2,3240 « = 95,37 «
« « « « 3,2803 « « « 3,1328 « = 95,50 «

Mittel = 95,57 %.

40. Kunstbutter aus derselben Fabrik, aber gesalzen.

17. Aug. 1877. Subst. 2,4463 g. Unlösl. Fetts. 2,3339 g = 95,41 %
« « « « 2,4200 « « « 2,3161 « = 95,71 «
« « « « 2,5599 « « « 2,4468 « = 95,58 «
« « « « 2,7153 « « « 2,5993 « = 95,73 «

Mittel = 95,61 %.

41. Rindstalg, Nierentalg im Laboratorium ausgelassen.

18. Aug. 1877. Subst. 3,1398 g. Unlösl. Fetts. 3,0090 g = 95,83 %
« « « « 3,6248 « « « 3,4644 « = 95,58 «

Mittel = 95,705 %.

42. Hammeltalg, im Laboratorium ausgelassen.

18. Aug. 1877. Subst. 3,1083 g. Unlösl. Fetts. 2,9794 g = 95,85 %
« « « « 3,3818 « « « 3,2390 « = 95,78 «

Mittel = 95,815 %.

43. Hirschtalg vom Damhirsch (Cervus Dama L.), im Laboratorium ausgelassen.

4. Oct. 1877. Subst. 4,4559 g. Unlösl. Fetts. 4,2686 g = 95,80 %
« « « « 4,0983 « « « 3,9330 « = 95,97 «
« « « « 4,5572 « « « 4,3650 « = 95,78 «
« « « « 4,0881 « « « 3,9065 « = 95,56 «

Mittel = 95,78 %.

44. Hirschtalg vom Edelhirsch (Cervus Elaphus L.), im Laboratorium ausgelassen.

6. Oct. 1877. Subst. 3,1456 g. Unlösl. Fetts. 2,9940 g = 95,18 %
« « « « 3,4368 « « « 3,2735 « = 95,25 «

Mittel = 95,215 %.

45. Ein weisses zartes Fett, welches uns als »Hirschtalg« übergeben wurde, und welches zu medicinischen Zwecken Verwendung fand.

21.	Aug.	1877.	Subst.	1,9015 g.	Unlösl.	Fetts.	1,7234 g = 90,63 %
«	«	«	«	2,3384 «	«	«	2,1206 « = 90,69 «
3.	Oct.	«	«	3,5059 «	«	«	3,1937 « = 91,09 «
«	«	«	«	3,9010 «	«	«	3,5390 « = 90,72 «
							Mittel = 90,78 %.

Nach der oben angegebenen Formel ergibt sich:

$$x = (90,78 - 87,50) . 12,5 = 3,28 . 12,5 = 41 \%$$

d. h. es bestand das fragliche Fett zu 59 % aus Butterfett und zu 41 % aus einem thierischen Körperfett, welches wohl Hirschtalg gewesen sein kann.

46. Schweinefett, aus der Hauswirthschaft und im Laboratorium ausgelassen.

1.	Juni	1877.	Subst.	3,2846 g.	Unlösl.	Fetts.	3,1425 g = 95,68 %
«	«	«	«	3,3623 «	«	«	3,2343 « = 96,19 «
5.	«	«	«	3,2555 «	«	«	3,1124 « = 95,60 «
«	«	«	«	3,1275 «	«	«	2,9893 « = 95,58 «
21.	Aug.	«	«	4,0742 «	«	«	3,8911 « = 95,51 «
«	«	«	«	4,0325 «	«	«	3,8621 « = 95,82 «
23.	«	«	«	3,0968 «	«	«	2,9645 « = 95,73 «
«	«	«	«	4,1476 «	«	«	3,9759 « = 95,86 «
							Mittel = 95,75 %.

47. Dachsfett, im Laboratorium ausgelassen.

15.	Dec.	1877.	Subst.	3,7884 g.	Unlösl.	Fetts.	3,6233 g = 95,64 %
«	«	«	«	4,0660 «	«	«	3,8697 « = 95,17 «
							Mittel = 95,405 %.

48. Olivenöl, aus einer Droguenhandlung bezogen.

22.	Aug.	1877.	Subst.	3,9591 g.	Unlösl.	Fetts.	3,8100 g = 96,23 %
«	«	«	«	3,4179 «	«	«	3,2948 « = 96,39 «
24.	«	«	«	3,2674 «	«	«	3,1407 « = 96,15 «
«	«	«	«	3,0323 «	«	«	2,9045 « = 95,78 «
							Mittel = 96,14 %.

Die erhaltene Mittelzahl ist zu hoch und zwar in Folge davon, dass sich beim Austrocknen die unlöslichen Fettsäuren des Olivenöls sehr rasch oxydirten. Das Austrocknen bis zur letzten der Berechnung zu Grunde gelegten Wägung war drei Stunden lang fortgesetzt worden. Bei zwei Versuchsreihen, welche am 1. Septbr. 1877 ausgeführt wurden, um den in Rede stehenden Umstand näher zu erforschen, ergab sich Folgendes:

a. Subst. 3,7177 g. Unlösl. Fetts.	3,5604 g = 95,76 %,	1,5 St.	getrocknet
	3,5650 « = 95,89 «	3,0 «	«
	3,5718 « = 96,07 «	4,0 «	«
	3,5777 « = 96,23 «	5,0 «	«
	3,5811 « = 96,32 «	6,0 «	«
	3,5895 « = 96,55 «	8,0 «	«
b. Subst. 4,3978 g. Unlösl. Fetts.	4,2040 g = 95,60 «	1,5 «	«
	4,2099 « = 95,73 «	3,0 «	«
	4,2152 « = 95,85 «	4,0 «	«
	4,2203 « = 95,96 «	5,0 «	«
	4,2245 « = 96,06 «	6,0 «	«
	4,2297 « = 96,18 «	8,0 «	«

49. Amerikanisches Oleo-Margarin, erhalten von Herrn G. A. Boysen in Hamburg, eine fast rein weisse, weiche und noch bei 5° C. salbenartige Masse, welche zwischen 17 und 21° C. schmilzt, bei 19,4° C. zu erstarren beginnt und ein specifisches Gewicht von 0,9116 bei 15° C. besitzt.

28. Jan. 1878. Subst. 3,1393 g. Unlösl. Fetts. 2,9958 g = 95,43 %
« « « « 3,0002 « « « 2,8665 « = 95,54 «
Mittel = 95,485 %.

50. Hamburger Kunstbutter, erhalten von Herrn G. A. Boysen in Hamburg, angeblich angefertigt aus amerikanischem Oleo-Margarin unter Zusatz von etwa 10 % reiner Kuhbutter. Im Centrifugalbutterprober gab diese Kunstbutter 88—89 Volumprocente Fett.

29. Jan. 1878. Subst. 2,9775 g. Unlösl. Fetts. 2,8280 g = 94,98 %
« « « « 3,6258 « « « 3,4428 « = 94,95 «
Mittel = 94,965 %.

Nach der obigen Formel ergibt sich:

$$x = (94,965 - 87,500) . 12,5 = 7,465 . 12,5 = 93,12 \%$$

d. h. die Kunstbutter enthält 93,12 % Oleo-Margarin und 6,88 % reine Butter.

Die Summe aller Einzelbestimmungen, welche bisher im hiesigen Laboratorium nach der Hehner'schen Methode durchgeführt wurden, beträgt im Ganzen 185. Einem Theil der hier mitgetheilten Zahlen haften Unsicherheiten an, welche dadurch veranlasst wurden, dass entweder die unlöslichen Fettsäuren nicht gründlich genug ausgewaschen worden waren, oder dass das Waschwasser trübe durchlief, oder dass während des Austrocknens die Oxydation der Fettsäuren schon begonnen

hatte. Bei denjenigen Zahlen, welche wir aus diesen Gründen für nicht sicher halten, fehlt auch die nöthige Bemerkung nicht. Als untere und obere Grenze ergaben sich für reines Butterfett aus den Procentzahlen, welche wir für sicher annehmen, die beiden Zahlen 85,79 sub Nr. 25 und 89,73 sub Nr. 18. Hiernach betrüge für die von uns untersuchten Proben von Butterfett die Differenz rund 4%, und könnte also ein Gemenge aus gleichen Theilen Butterfett und fremdem Fett der Entdeckung durch die Hehner'sche Prüfungsmethode entgehen, wenn nämlich dem verwendeten Butterfett die Procentzahl 85,80 zugekommen wäre, und wenn man die Möglichkeit in Betracht zieht, dass reine Butter zuweilen, freilich nur höchst selten, die Procentzahl 89,80 ergibt. Findet man für irgend ein untersuchtes Fett Procentzahlen von 87,5 und darunter, so wird man, wenn man das Fett als reines Butterfett erklärt, sicherlich nur in den seltensten Fällen fehlgreifen. Man ist also im Stande, die Reinheit einer Buttersorte, welche Procentzahlen bis zu 88,0 liefert, auf Grund der Hehner'schen Methode mit einem hohen Grad von Sicherheit zu constatiren, und schon dadurch besitzt diese Methode einen hohen Werth. Umgekehrt kann man auf Grund der von uns und der von Bell erhaltenen Zahlen, welch' letztere zwischen 85,5 und 89,8 schwanken, ein Fett mit einer Procentzahl von 90,0 und darüber mit hohem Grade von Wahrscheinlichkeit als ein Gemenge von Butterfett mit fremden Fetten erklären. Hält man sich bei der Beurtheilung an die Zahl 89,80, so wird man freilich eventuell in den ungünstigsten und seltensten Fällen noch Butterfett mit 50%, in der Mehrzahl der Fälle jedoch höchstens solches mit 28,75% Verfälschung passiren lassen, ohne in der Lage zu sein die Verfälschung als solche, geschweige denn unter genauer Angabe ihrer Dimension, mit unzweifelhafter Sicherheit constatiren zu können. Möglicherweise liegt der Grund dieser Unsicherheit hauptsächlich in der Art und Weise der Durchführung der Methode, wie sie Hehner vorschreibt, und namentlich in der Misslichkeit, die löslichen Fettsäuren von den unlöslichen durch Auswaschen der letzteren auf dem Filter durch kochendes Wasser trennen zu müssen. Das Princip, welches der Hehner'schen Methode zu Grunde liegt, ist unstreitig für die Prüfung des Butterfettes auf Verfälschung mit fremden Fetten schon bei der jetzt üblichen Durchführung desselben überaus werthvoll und würde es noch mehr werden, wenn es gelänge, die Summe der unlöslichen Fettsäuren mit grösserer Schärfe, als dies durch Auswaschen möglich ist, festzustellen.

Ueber Zusammenstellung der Mineralwasseranalysen.

Von

E. Bohlig.

Bei Einführung meiner neuen Wasserreinigung vermittelst geglühter Magnesia, begründet auf das interessante Verhalten der Magnesiasalze zu den Kalkverbindungen bei verschiedenen Temperaturen, kam es mir viel an auf den wirklichen ursprünglichen Gehalt der verschiedenen Wasser an Magnesiasalzen, und fand ich bald, dass viele Analysen ein wenig entsprechendes Bild der wirklichen Zusammensetzung der Wasser bieten.

Die Gründe liegen bekanntlich bei complicirt zusammengesetzten Wassern darin, dass jeder Anhaltspunkt bei Vertheilung der Säuren auf die Basen fehlt.

Um dieser Willkürlichkeit bei der endlichen Zusammenstellung der Analysen einigermaassen entgegen zu treten, ist es allgemein üblich, wenigstens diejenige Kalkmenge direct zu bestimmen, welche im Wasser an Kohlensäure gebunden erscheint, und zwar dadurch, dass das betreffende Wasser anhaltend gekocht und im Niederschlage der Kalk bestimmt wird, den man dann ohne Weiteres bei der Berechnung als an Kohlensäure gebunden gewesen annimmt.

Ehe ich die Gründe anführe, weshalb diese Methode der Bestimmung des im Wasser an Kohlensäure gebundenen Kalks im Princip vollkommen falsch sein muss, sei es mir gestattet, diejenigen Ergebnisse meiner Studien über Kesselsteinbildung kurz anzuführen, welche nach dieser Richtung von Interesse sein dürften.

Ich constatirte zunächst, dass Kesselstein, in Dampfkesseln gebildet, eine wesentlich andere Zusammensetzung hat wie solcher, welcher sich (natürlich bei Anwendung desselben Speisewassers) in gewöhnlichen Kochgefässen, bei Temperaturen bis zum Siedepunkt des Wassers bei dem Drucke einer Atmosphäre ansetzt.

Während der letztere bei genügendem Gypsgehalt des Speisewassers stets vollkommen frei von Magnesia ist, findet man in ersterem sämmtliches im Wasser enthaltene Magnesiabicarbonat und -Sulfat als kohlensaure Magnesia bezw. Magnesiumoxyd vor. *)

*) Bei Spannungen im Kessel unter drei Atmosphären ist die Magnesia mit mehr oder weniger Kohlensäure verbunden als basisch kohlensaure Magnesia im

Diese interessante Erscheinung findet ihre Erklärung in dem entgegengesetzten Verhalten der Kalk- und Magnesiasalze bei verschiedenen Temperaturen.

Bei gewöhnlicher Temperatur und bis wenig über 100° C. hinauf setzt sich die einfach kohlensaure Magnesia mit Gyps in gelöst bleibendes Magnesiumsulfat und niederfallenden kohlensauren Kalk um, während bei Temperaturen über 120° C., wie sie in Dampfkesseln herrschen, gerade der umgekehrte Process stattfindet. Beide Processe verlaufen vollkommen glatt, so zwar, dass gewöhnliche Wasser nach kurzer Digestion mit Magnesiumoxyd bei einer Wärme von 30—40° C. völlig frei von Kalk sind, vorausgesetzt, dass der Gypsgehalt natürlich eine gewisse Grenze nicht überschreitet.

$$Ca\,O,\ 2\,CO_2 + Mg\,O,\ 2\,CO_2 + 3\,(Ca\,O,\ SO_3) \text{ nach}$$

$$\text{Zusatz von } 2\,Mg\,O \text{ gibt: } 4\,(Ca\,O,\ CO_2) + 3\,(Mg\,O,\ SO_3).$$

Ebenso glatt verläuft der umgekehrte Process in den höheren Temperaturen der Dampfkessel. Gelöstes Magnesiumsulfat neben kohlensaurem Kalk verschwindet sofort unter Rückbildung von Gyps und kohlensaurer Magnesia. (Daher die ausgezeichnete Wirkung des nach meiner Methode gereinigten Wassers auf alten Kesselstein, welcher dadurch in Schlamm übergeführt wird). Bezüglich des letzten Processes ist zu erwähnen, dass Hoppe-Seyler mit Bittersalzlösungen und kohlensaurem Kalk im verschlossenen Glasrohr bei 120° C. Dolomitbildung beobachtet haben will. In Dampfkesseln findet der oben erwähnte glatte Process statt; der ausgebrachte Schlamm ergibt alle Magnesia als kohlensaure Magnesia bezw. Magnesiumoxyd. Der Umstand, dass bei genügender Spannung sämmtliche an Magnesia gebunden gewesene Kohlensäure mit den Wasserdämpfen abzieht, schliesst eine vorhergehende Dolomitbildung mit Bestimmtheit aus.

Bezüglich der Einwirkung der kohlensauren Magnesia auf Kalksalze muss bemerkt werden, dass dieser Umsetzung schon 1790 im Chym. Wörterbuch von Leonhardi Erwähnung geschieht. Dass dagegen — nach Dr. Ferd. Fischer*) — die Einwirkung des Magnesits auf Gyps schon E. Mitscherlich bekannt gewesen sei, gehört zu den leeren Vermuthungen, da eine solche nicht stattfindet. Selbst kochendes Kalkwasser entzieht dem natürlichen Magnesit keine Kohlensäure. Ob es mit der

---

Schlamm, bei Spannungen von vier oder mehr Atmosphären dagegen ist sämmtliche Magnesia (immer die Gegenwart von kohlensaurem Kalk vorausgesetzt) als Magnesiumoxyd vorhanden.

*) Dingler's polyt. Journ. 1877, 1. Octoberheft.

in allen Lehrbüchern angeführten Umsetzung von Gyps und Dolomit eine ähnliche Bewandtniss hat, habe ich noch nicht geprüft; keinesfalls ist diese Umsetzung eine praktisch verwerthbare.

Jedenfalls bleibt es in hohem Grade auffallend, dass man auf der einen Seite die Entstehung der natürlichen Bitterwasser durch Wechselzersetzung von Magnesit und Gyps, welche nicht stattfinden kann, ohne Bedenken erklärt, während man auf der andern Seite die wirklich stattfindende und sich mit grösster Leichtigkeit vollziehende Umsetzung der gefällten kohlensauren Magnesia mit Gyps in der Mineralwasseranalyse allgemein ignorirt hat.

Aus den mir vorliegenden neueren Werken will ich nur einzelne Stellen citiren.

Mohr (Titrirmethode 5. Aufl. 1878) lässt durch anhaltendes Kochen der Wasser in den Niederschlag gehen: die Carbonate des Kalks und der Magnesia.

Dr. H. Trommsdorff*) findet, dass dieser durch Kochen erzielte Niederschlag wirklich in den meisten Fällen höchst wenig Magnesia enthalte.

In Kubel-Tiemann's Anleitung zur Wasseruntersuchung 2 Aufl. 1874 heisst es: «das Wasser der Bäche und Flüsse wird auf seiner Wanderschaft weicher, indem es durch Verlust von Kohlensäure Kalk- und Magnesiacarbonat verliert»; Pag. 20: «Durch Kochen wird die grösste Menge der Bicarbonate des Calciums und Magnesiums als Carbonate gefällt». Pag. 164: «Nach A. W. Hofmann bleibt nach dem Kochen an Calciumcarbonat noch gelöst 3,5 Th. auf 100000 Th. Wasser». (Man findet also noch zu wenig Kalk.) Pag. 167 heisst es: «Aus den bisher gemachten Beobachtungen und Versuchen glauben wir folgern zu dürfen, dass bereits 20 bis 22 Theile Gyps (entsprechend 12 Theilen Kalk) in 100000 Theilen Wasser eine nahezu vollständige Abscheidung des Calciumbicarbonats beim Kochen veranlassen.»

Diese in Betreff der Unklarheit über die so einfachen Vorgänge beim Kochen der Mineralwasser übereinstimmenden Urtheile verschiedener Analytiker bedürfen kaum eines Commentars. Man hat bis auf den heutigen Tag vergessen, aus einer Thatsache, welche schon zu einer Zeit bekannt war, in welcher es noch zwei verschiedene Magnesia-Arten gab, die nöthige Consequenz zu ziehen. Wenn einfach kohlensaure Magnesia den

*) Diese Zeitschrift 8, 338.

Gyps und sonstige Kalk- und Erdsalze zersetzt, genau wie ein einfach kohlensaures Alkali, so muss die in den Wassern enthaltene doppelt kohlensaure Magnesia nach dem Kochen bei genügender Menge Gyps, Chlorcalcium etc. stets eine ihr äquivalente Menge kohlensauren Kalk ausfällen, welcher sich dem im Wasser wirklich vorhandenen kohlensauren Kalk hinzuaddirt.*) Es können ferner Flüsse, wenn dieselben, wie es meist der Fall ist, hinreichende Mengen Gyps neben doppelt kohlensaurer Magnesia enthalten, während ihres Laufes niemals Magnesia, sondern nur Kalkhärtegrade verlieren.

Beziehen wir diese Thatsache auf die Mineralwasseranalyse, so ist klar, dass bei Zugrundelegung der bleibenden und vorübergehenden Härte sämmtliche im Wasser vorhandene kohlensaure Magnesia bei der Aufstellung als Chlormagnesium oder schwefelsaure Magnesia figuriren müsste, träte nicht zufällig eine Compensation ein, nämlich die nicht zu unterschätzende Löslichkeit des kohlensauren Kalks bei Gegenwart von Neutralsalzen besonders von Chloralkalimetallen.

Dieser Grad der Löslichkeit des kohlensauren Kalks lässt sich bei sonst so haarscharfen Analysen in vielen Fällen sogar rückwärts berechnen. Nehmen wir als eine solche die der Elisabethenquelle in Homburg v. d. H.**) Dieses Wasser zeigt noch 0,02833 g kohlensaure Magnesia in 1000 g neben 0,68737 g Chlorcalcium.

Bei diesem Wasser wurde die nach dem Kochen ausgeschiedene Kalkmenge, abgesehen von der geringen Menge Phosphorsäure, der Kohlensäure zugetheilt. Wäre der kohlensaure Kalk in dem kochenden Wasser ganz unlöslich, so liegt auf der Hand, dass der Niederschlag um 0,0189 g Kalk reicher, das gekochte Wasser aber um ebensoviel ärmer hätte gefunden werden müssen. Das Wasser würde in diesem Falle gar keine kohlensaure Magnesia, sondern entsprechend mehr Chlormagnesium erhalten haben.

Der Umstand aber, dass in 1000 g des gekochten Wassers noch 0,0337 g kohlensaurer Kalk in Lösung geblieben sind, veranlasste das

*) Mag diese Schlussfolgerung auch in den meisten Fällen wahr sein, in allen ist sie nicht zutreffend; so fällt nach meinen Untersuchungen aus dem Hunyadi-János-Bitterwasser, welches neben etwas Chlornatrium grosse Mengen von Natron und Magnesia und eine kleinere Quantität Kalk, gebunden an sehr viel Schwefelsäure und wenig Kohlensäure, enthält, beim Kochen keineswegs kohlensaurer Kalk, sondern bloss kohlensaure Magnesia nieder. (R. F.)

**) Fresenius, Anl. zur quant. Anal. 5. Aufl. p. 711.

analytische Dasein von 0,02835 g kohlensaurer Magnesia. Die Löslichkeit des kohlensauren Kalks in ähnlichen Medien ist nach Hofmann 3,5 Th. in 100000 Theilen, während nach vorstehender Rechnung 3,3 sich ergeben.

Da es nun eine Bestimmung der kohlensauren Magnesia neben kohlensaurem Kalk und neben andern Kalk- und Magnesiasalzen ebenso wenig gibt, als eine Bestimmung des wirklich in den Wassern vorhandenen kohlensauren Kalks, so ist einleuchtend, dass die seitherige Hereinziehung einer Bestimmung des doppeltkohlensauren Kalks durch Kochen der Wasser weit entfernt ist ein naturgetreues Bild von deren Zusammensetzung zu geben. Es wird nicht einmal die vorübergehende Härte hierdurch richtig gefunden (Gesammt-Kalk- und Magnesiacarbonat, letzteres in Kalkcarbonat ausgedrückt), da die veränderliche Löslichkeit des kohlensauren Kalks im Wege steht. Die Folge davon ist, dass nun auch die freie Kohlensäure zu hoch gefunden, beziehungsweise in Rechnung gesetzt wird.

Es bleibt somit nur die Bestimmung der einzelnen Basen im Ganzen und die Zusammenstellung nach einem festzustellenden Princip unter vollständiger Verzichtleistung auf den sicheren quantitativen Nachweis der kohlensauren Magnesia, besonders bei Gegenwart wesentlicher Mengen von organischen Substanzen. Die wichtigste Controle über die richtige Zusammenstellung der fertigen Analyse wird immer die Titration des Wassers mit einer Normalsäure sein, welche die Erdcarbonate zusammen ergibt, somit auch über die Bindung der gefundenen Gesammtkohlensäure, sowie deren Gegenwart im freien Zustand den besten Aufschluss liefert.

Zum Nachweis von Jod im Meerwasser.

Von

Dr. J. Koettstorfer.

Die Anwesenheit von Jod im Meerwasser kann wohl nicht zweifelhaft sein, da die darin lebenden Pflanzen und Thiere Jod enthalten. Balard fand dasselbe im Wasser des mittelländischen Meeres, Pfaff in dem der Ostsee; aber eine bedeutende Anzahl von Chemikern untersuchte Meerwasserproben auf den Jodgehalt mit negativem Erfolg. Es war deshalb einige Zeit hindurch die Ansicht verbreitet, das Jod wäre in so geringer Menge im Meerwasser enthalten, dass es mit den chemischen

Reagentien nicht mehr nachgewiesen werden könnte. Bizio geht noch weiter; er spricht in einem im Jahre 1854 dem »istituto di scienze et lettere di Venezia« vorgelegten Aufsatze die Vermuthung aus, dass im Meerwasser gar kein Jod enthalten wäre, dass Jod und Brom nur verschiedene allotrope Zustände desselben Elementes seien und dass die Pflanzen durch ihre Lebenskraft das Brom des Meerwassers in Jod umwandelten. Ich wäre auf diese, soweit mir bekannt ist, vereinzelt dastehende Ansicht nicht zurückgekommen, wenn nicht Professor Vierthaler, der sich längere Zeit mit der Untersuchung von Wasserproben des adriatischen Meeres beschäftigt hat und weder im Seewasser noch in den Salinenproducten und Meerwasserrückständen Jod nachweisen konnte, in dem dritten Berichte der Adria-Commission 1870—1872 an die Akademie der Wissenschaften in Wien auf die Möglichkeit hingewiesen hätte, dass Jod und Brom vielleicht allotrope Zustände desselben Elementes wären.

Dies hat mich zunächst veranlasst, im Meerwasser Jod zu suchen. Der Nachweis desselben gelang um so leichter, als indess Ad. Chatin*) eine Methode veröffentlicht hat, mittelst welcher er nicht nur im Meerwasser, sondern auch in vielen andern Körpern Jod gefunden hat, in denen man bisher nach diesem Elemente vergebens gesucht hatte.

Wenn ich daher auch in diesem Aufsatze nichts neues bringe, so halte ich es doch nicht für unwichtig, Versuche mitzutheilen, welche eine hier und da noch angezweifelte Thatsache bestätigen, um so mehr, als meines Wissens in dieser Richtung weitere Untersuchungen nicht bekannt gemacht worden sind.

Die Abscheidung von Jod führte ich nach Chatin's Methode durch. Als Reagens verwendete ich ausser Stärkekleister vorzüglich den Schwefelkohlenstoff. Ich habe gefunden, dass letzteres Reagens Jod in noch grösseren Verdünnungen nachweisen lässt als Stärke.

Die Jodreaction mit Schwefelkohlenstoff führe ich in der Weise aus, dass ich die Probeflüssigkeit in einer Eprouvette mit etwas Schwefelkohlenstoff versetze, mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure ansäuere, und dann zu derselben etwas Dampf von rother rauchender Salpetersäure gelangen lasse. Nach dem Schütteln setzt sich der Schwefelkohlenstoff rasch mit rosenrother Färbung ab. Zur Vermeidung von Täuschungen habe ich bei schwachen Reactionen stets Parallelversuche mit den eben bezeichneten Reagentien ohne Zusatz einer jodhaltigen Lösung gemacht.

*) Diese Zeitschr. 15, 458.

Zur Prüfung der Empfindlichkeit dieser Reaction löste ich reines Jodkalium in so viel Wasser auf, dass in einem halben Liter 1 mg Jod enthalten war. 2 cc dieser Lösung, entsprechend 0,004 mg Jod, färbten $^1/_2$ cc Schwefelkohlenstoff nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und vom Dampfe der rothen Salpetersäure noch schwach rosaroth. Die Färbung wurde besonders deutlich wahrnehmbar, wenn man an einer weissen Wand den Inhalt der Eprouvette mit dem eines zweiten Probegläschens verglich, in welchem ein Parallelversuch ohne Zusatz einer Jodlösung ausgeführt wurde.

Als ich dann von der oben genannten Lösung je 2 cc mit der doppelten bis fünffachen Menge Wasser verdünnte, erhielt ich noch immer nach dem Hinzufügen der nöthigen Reagentien deutlich wahrnehmbare Färbungen des Schwefelkohlenstoffs.

Man kann daher mit dieser Reaction noch 0,004 mg Jod in der dreimillionenfachen Verdünnung nachweisen. Der Schwefelkohlenstoff sammelt beim tüchtigen Schütteln alles in der Flüssigkeit vorhandene Jod und bringt dasselbe in concentrirterer Form zur Wahrnehmung als Stärkekleister. 1 cc der obigen Jodlösung, entsprechend 0,002 mg Jod, oder noch verdünntere Lösungen als die angeführten gaben nur mehr zweifelhafte Reactionen.

Die Verwendung des Schwefelkohlenstoffs zur Auffindung von Jod hat ausser der grossen Empfindlichkeit auch noch den Vortheil, dass man gleichzeitig das Jod wenigstens annähernd der Menge nach auf colorimetrischem Wege bestimmen kann, wenn man immer gleiche Volumina Schwefelkohlenstoff verwendet. Ich bereitete mir zu diesem Zwecke verschieden concentrirte Jodlösungen von bekanntem Gehalt. Indem ich dann von den letzteren diejenige herauszufinden suchte, von welcher eine gemessene Menge mit Schwefelkohlenstoff eine gleich starke Reaction gab, wie die untersuchte Probe, konnte ich daraus die gefundene Jodmenge berechnen.

Um mich zunächst vom Vorhandensein von Jod im Meerwasser zu überzeugen, wurden 10 l Seewasser aus dem adriatischen Meere mit einem Salzgehalt von 3,78 Proc. zur Abscheidung des Kochsalzes verdampft. Die ungefähr $^1/_4$ l betragende Mutterlauge versetzte ich mit 5 cc concentrirter Schwefelsäure und soviel Eisenchlorid, dass das Wasser deutlich gelbbraun gefärbt war, und destillirte davon aus einer mit einem Liebig'schen Kühler verbundenen Retorte ungefähr die Hälfte in eine Vorlage ab, in welcher sich eine Lösung von 1 g jodfreiem kohlensaurem

Kali befand. Das gegen das Ende der Destillation etwas sauer gewordene Destillat neutralisirte ich vorsichtig mit dem eben genannten Salze bis zur schwach alkalischen Reaction, um nicht durch Zusatz von zuviel überschüssigem kohlensaurem Kali die weiteren Operationen zu erschweren, und dampfte es in einer Platinschale zur Trockne ein. Der Rückstand wurde schwach geglüht, um die organische Substanz zu zerstören, dann dreimal nach einander mit heissem 90 procentigem Weingeist ausgezogen und das Filtrat davon in einer geräumigen Platinschale auf dem Wasserbade unter Vermeidung von wallendem Kochen und Spritzen eingedampft. Die rückbleibende Salzmasse wurde zur Zerstörung der organischen Substanz wieder schwach geglüht, und da mir dieselbe zum Gelingen der Jodreaction noch zu reichlich erschien, nochmals mit wenig heissem Weingeist ausgezogen und das Filtrat eingedampft. Den Rückstand löste ich nach schwachem Glühen in 5 cc Wasser und filtrirte die Lösung. Die eine Hälfte derselben versetzte ich mit ein Paar Tropfen verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaction, ferner mit $^1/_2$ cc Schwefelkohlenstoff und etwas Dampf von rother rauchender Salpetersäure. Nach dem Schütteln setzte sich nach wenigen Minuten der Schwefelkohlenstoff mit deutlich rosenrother Färbung ab. Die zweite Hälfte färbte den Stärkekleister nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und dem Dampf von rother Salpetersäure violett. Die Färbungen des Schwefelkohlenstoffs und der Stärke waren so intensiv, dass an dem Vorhandensein von Jod nicht im mindesten gezweifelt werden konnte.

Nachdem nun in der Mutterlauge von 10 l Meerwasser die Reaction auf Jod so deutlich auftrat, suchte ich das Jod in weniger Wasser nachzuweisen und fand, dass zu diesem Zwecke schon 1 l. Seewasser hinreichend ist. Gleichzeitig versuchte ich das Jod wenigstens ungefähr auf colorimetrischem Wege quantitativ zu bestimmen, indem ich bei Verwendung von stets gleichen Quantitäten von Schwefelkohlenstoff die Jodreaction von je 1 l Meerwasser bezüglich der Intensität mit denen verglich, die mit Jodlösungen von bekanntem Gehalt ausgeführt wurden. Bei fünf Versuchen, die ich mit je 1 l des oben bezeichneten Seewassers ausführte, schwankte der Jodgehalt zwischen 0,017 und 0,022 mg und gab im Mittel 0,02 mg. Es wäre somit in 50 l Seewasser 1 mg Jod enthalten.

Zum Gelingen der Reaction muss die Destillation so lange fortgeführt werden, bis das im Kühlapparate condensirte Wasser sauer reagirt. Wird zum Seewasser zu wenig Säure gefügt, oder destillirt man nicht bis zum Entweichen von sauren Dämpfen, so findet man im Destillate kein Jod.

Wenn man 1 l Seewasser mit 5 cc concentrirter Schwefelsäure und Eisenchlorid versetzt und davon $^3/_4$ l abdestillirt, so hat man alles Jod im Destillate. Ich habe mich wiederholt überzeugt, dass man kein Jod mehr erhält, wenn man den Destillationsrückstand zur Auflösung der abgeschiedenen Salze mit etwas Wasser verdünnt, nochmals mit etwas Schwefelsäure versetzt und weiter destillirt. Das Destillat muss selbstverständlich vor dem Eindampfen stets auf die Reaction geprüft und wenn es sauer reagirt, mit kohlensaurem Kali neutralisirt werden.

Nach diesen Resultaten konnte man erwarten, dass sich das Jod in der Mutterlauge der Seesalz-Salinen noch leichter nachweisen lässt. Die Salinen-Direction in Pirano in Istrien war so gefällig, mir auf mein Ansuchen 2 l Mutterlauge vom spec. Gewicht 1,2732 bei 12° C. zu übersenden. Je $^1/_4$ l derselben dem oben beschriebenen Verfahren unterworfen gab bei 3 Versuchen 0,23 — 0,28 — 0,24, daher im Mittel 0,25 mg Jod. Mithin enthielt 1 l Mutterlauge 1 mg Jod.

Aber auch das Seesalz selbst enthält noch nachweisbares Jod. Zur Aufsuchung desselben löste ich $^1/_4$ kg Seesalz in 1 l Wasser auf, setzte 5 cc concentrirte Schwefelsäure und Eisenchlorid zu und verfuhr damit weiter wie oben. Die mit Schwefelkohlenstoff auftretende Jodreaction war sehr zweifelhaft. Ich löste dann $^3/_4$ kg dieses Salzes in 3 l Wasser und erhielt schliesslich eine deutliche, rosenrothe Färbung in $^1/_2$ cc Schwefelkohlenstoff, welche, mit einer Jodlösung von bekanntem Gehalt verglichen, 0,005 mg Jod entsprach. Bei einem zweiten Versuch erhielt ich 0,007 mg. Es waren demnach in 1 kg Seesalz im Mittel 0,008 mg Jod enthalten.

$^3/_4$ kg Steinsalz (Sal gemmae) oder die gleiche Quantität Sudsalz liessen dagegen bei wiederholten Versuchen keine Spur von Jod nachweisen. Leider konnte ich die Herkunft dieser beiden hier im Handel vorkommenden Salzsorten nicht eruiren.

Bei den vorbenannten Versuchen wurde käufliches gereinigtes kohlensaures Kali verwendet. Ich habe zweimal eine grössere Menge (ungefähr 30 g) dieses fein zerriebenen Salzes wiederholt mit heissem Weingeist ausgezogen und das Filtrat wie oben behandelt. Ich konnte in dieser Quantität Salz keine Spur von Jod nachweisen. Da nun zu den einzelnen Versuchen höchstens 2 g kohlensaures Kali benöthigt wurden, so konnte ein vielleicht in einer grösseren Salzmenge als 30 g nachweisbarer Jodgehalt die Reaction um so weniger beeinträchtigen.

Fiume, im März 1878.

Die Bestimmung des Indigblaues mittelst der quantitativen Spectralanalyse.

Von

K. Vierordt.

Eine in dieser Zeitschrift **17**, 65 ff. enthaltene schätzenswerthe Arbeit des Herrn C. H. Wolff über die Messung des Indigblaues mittelst der quantitativen Spectralanalyse veranlasst mich zu einigen zusätzlichen Bemerkungen.

Im 11. Band (1875) der Zeitschrift für Biologie habe ich die Ergebnisse meiner, im physiologischen Interesse unternommenen photometrischen Untersuchungen der Absorptionsspectren der Indigblauschwefelsäure und des, im Zustand feinster Suspension im Wasser enthaltenen Indigblaues mitgetheilt. Beide Absorptionsspectren wurden in ihrer ganzen Ausdehnung untersucht und somit das »Absorptionsverhältniss« für die einzelnen Spectralregionen von A bis ins Violett bestimmt.

Die Indigblauschwefelsäure zeigt keine bedeutenden Unterschiede der Absorptionsfähigkeit für Lichtstrahlen von verschiedener Brechbarkeit, was bei einer Lösung von so schön gesättigter Farbe immerhin auffallend ist. Das äusserste rothe Licht wird am wenigsten, die orangefarbigen Strahlen zwischen C 65 D bis C 90 D werden am stärksten absorbirt; doch ist die Absorption der letzteren bloss 78 mal stärker als die des Roth zwischen A und a. Auffallenderweise wird das Blau zwischen F und G 12 mal stärker als das Roth bei A absorbirt. Die Suspension des Indigblaus zeigt dagegen die geringste Absorption für blaues Licht; auch hat das Spectrum des Indigblaus 2 Absorptionsbänder (das stärkste im Roth), während das Spectrum der Indigblauschwefelsäure bloss 1 Absorptionsband (im Orange) bietet. Für die verschiedenen Spectralfarben zeigt die Suspension des Indigblaus nur sehr geringe Unterschiede der Absorptionsfähigkeit; die maximale Absorptionsdifferenz übersteigt nämlich den 3 fachen Betrag nur um Weniges.

Bei jenem Anlass habe ich die Bemerkung nicht unterlassen »dass mittelst der quantitativen Spectralanalyse die Güte der Indigosorten bequemer und viel sicherer und schneller bestimmt werden kann als mittelst der bisher gebräuchlichen Verfahrungsweisen«.

Herr Wolff, dem meine in einer physiologischen Zeitschrift erschienene Abhandlung nicht bekannt war, hat — was für die Zwecke der quantitativen chemischen Analyse vollkommen genügt — die Licht-

absorption in den Spectren der reinen Indigblauschwefelsäure und von Lösungen verschiedener Indigosorten in der Region C 44 D bis C 78 D genau und sorgfältig untersucht.

Zur Bestimmung der Werthigkeit der Indigosorten schreibt er zweckmässig vor, dass je $^1/_2$ g Indigopulver in 5 cc concentrirter Schwefelsäure gelöst und die Lösung zum Liter verdünnt werden solle (»Normallösung«). Eine solche Lösung ist aber noch viel zu concentrirt, um zur Spectrophotometrie unmittelbar verwendbar zu sein; die »Normallösungen« geringerer Sorten sind dann noch um das 15- bis 8-fache, die der guten Sorten um das 25- bis 40-fache zu verdünnen, um in einer 1 cm dicken Flüssigkeitsschicht ein gehörig helles Spectrum in der bezeichneten Region zu ergeben.

Man bestimmt mit Wolff in C 44 D bis C 78 D die übrig bleibende Lichtstärke, schlägt in der in meiner ersten Monographie über quantitative Spectralanalyse enthaltenen Tabelle den, der beobachteten Lichtstärke entsprechenden Extinctionscoëfficienten auf; das Product des letzteren in die Verdünnungszahl kann unmittelbar als Ausdruck des Indigblaugehaltes der Normallösung dienen.

Wolff verdünnte die »Normallösung« der Indigblauschwefelsäure der Reihe nach um das 35-, 40- und 45-fache und erhielt als Product der Extinctionscoëfficienten in die Verdünnungszahlen die Werthe 24,088, 24,082 und 23,924; im Mittel 24,031. Acht Indigosorten des Handels wurden in analoger Weise behandelt; z. B. Bengal ordinär. Die Normallösung, 8-fach verdünnt, gab den Extinctionscoëfficienten 0,68825, also den Werth $0{,}68825 \times 8 = 5{,}506$. Demnach ist die Werthigkeit dieser Sorte $\frac{5{,}506}{24{,}031}$ oder 22,87 %.

Da, wie ich gezeigt habe, zwischen dem Gehalt einer Lösung an farbiger Substanz und dem Extinctionscoëfficienten ein constantes Verhältniss (das sog. »Absorptionsverhältniss«) besteht, so erhält man den Gehalt, wenn man das ein für allemal bestimmte Absorptionsverhältniss multiplicirt mit dem beobachteten Extinctionscoëfficienten.

Für die Region C 40 D bis C 65 D (die ziemlich nahe mit der von Wolff benutzten Stelle des Spectrums zusammenfällt) erhielt ich ein Absorptionsverhältniss von 0,0000201.

Aus Wolff's Beobachtungen berechnet sich das Absorptionsverhältniss in der Region C 44 D bis C 78 D mit $\frac{0{,}0005}{24{,}031} = 0{,}0000208$.

Die Differenz rührt sicherlich von der unvermeidlichen kleinen Verschiedenheit unserer Präparate her.

Mit Zugrundelegung meiner Zahl wäre der Gehalt der Wolff'schen Normallösung der Indigblauschwefelsäure 0,0000201 × 24,031 = 0,000483 statt 0,0005.

Zur Bestimmung des Indigblaues möchte ich übrigens, statt der von Wolff gewählten, die Region C 65 D bis C 90 D empfehlen, in welcher die Lichtabsorption noch etwas grösser (Absorptionsverhältniss 0,0000173) ist.

Tübingen, 18. April 1878.

Trennung von Kupfer und Zink durch nur einmalige Fällung mit Schwefelwasserstoff.

Von

Gerh. Larsen,
cand. philos.

Nachdem verschiedene Chemiker bei der Trennung von Kupfer und Zink durch Schwefelwasserstoff zu abweichenden Resultaten gelangt waren, liess Fresenius den Gegenstand durch R. Grundmann einer genauen Prüfung unterwerfen und führte derselbe eine neue Reihe von Versuchen aus.*) Das Resultat dieser Untersuchung war, dass man die betreffende Flüssigkeit je nach der Kupfermenge auf ein gewisses Volum bringen, eine gewisse Menge Säure hinzufügen (auf 0,4 g Kupferoxyd in 250 cc Lösung 30 cc Salzsäure von 1,10 sp. G.), Schwefelwasserstoff einleiten, den Niederschlag trocknen, rösten, wiederum auflösen und die Fällung wiederholen solle, wodurch der Niederschlag völlig zinkfrei erhalten würde.

Fresenius spricht aber als seine Meinung aus, dass man einen Zustand herstellen könne, bei dem die Trennung durch eine Fällung vollständig werde.**)

Ich habe daher eine Reihe von Versuchen ausgeführt, deren Ziel es war, einen solchen Zustand herzustellen, und dieser ist mir vollständig gelungen und zwar dadurch, dass der Niederschlag zuerst mit Salzsäure

---

*) Journ. f. prakt. Chem. 73, 241.

**) Fresenius, Anl. zur quant. Anal. 5. Aufl. p. 492, 6. Aufl. I. p. 600.

und dann mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen wurde. Ich nahm nämlich an, dass sich, wenn die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit filtrirt und der Niederschlag auf das Filter gebracht ist, Schwefelzink in dem Augenblicke, wo man mit Schwefelwasserstoffwasser auszuwaschen anfängt, auf dem Filter selbst ausscheiden könne und dass dies nicht eintreten würde, wenn man das Auswaschen zuerst mit Salzsäure bewirke.

Zu den Versuchen diente eine Kupferlösung, von der 50 cc 0,4795 g Cu enthielten, und eine Zinklösung, welche in 50 cc = 0,5619 g Zn enthielt.

Bei den sämmtlichen angeführten Versuchen wurden die oben angeführten Vorschriften in Betreff des Verdünnungsgrades und Säurezusatzes befolgt. Die Bestimmung geschah als Kupfersulfür.

Zuerst wollte ich sehen, welche Vergrösserung des Resultats nur eine Fällung mit gewöhnlichem Auswaschen bewirken würde.

1) 50 cc Kupferlösung + 100 cc Zinklösung gaben 0,4900 g Cu
2) 25 « « + 200 « « « 0,2562 « «

Es ergab sich also eine Vergrösserung des Resultats bei dem ersten Versuche um 0,0105 g, bei dem zweiten um 0,0165 g.

Hiernach wurden verschiedene Mengen der beiden Lösungen zusammengebracht, Schwefelwasserstoff eingeleitet, filtrirt, der Niederschlag zuerst mit Salzsäure von 1,05 sp. G., durch welche ein Strom von Schwefelwasserstoff geleitet war, und nachher mit reinem Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen. Sowohl Fällung wie Auswaschungen wurden warm vorgenommen. Die Resultate waren:

1) 50 cc Kupferlösung + 50 cc Zinklösung gaben 0,4796 g Cu
2) 50 « « + 200 « « « 0,4808 « «
3) 25 « « + 200 « « « 0,2394 « «

Die Zahlen sind Mittel von mehreren Bestimmungen.

Von den vielen auf diese Weise ausgeführten Bestimmungen hat keine einzige ein in höherem Maasse abweichendes Resultat gegeben, als dass der Unterschied den eine Fällungsbestimmung immer begleitenden Fehlern hätte zugeschrieben werden können.

Notizen zur Weinuntersuchung.

Von

Ad. Claus.*)

Bekanntlich ist die sauere Reaction reiner Weine wesentlich durch den im Wein enthaltenen Weinstein, nicht oder doch nur in ganz untergeordnetem Grade durch freie Weinsäure bedingt: Denn solche findet sich, so weit die bis jetzt ausgeführten Analysen normaler Weine ergeben haben, in diesen höchstens in sehr geringer Menge vor. — In dem Auffinden grösserer Mengen dieser Säure in freier Form ist daher immer wenigstens ein verdächtiges Zeichen für die Aechtheit des Weines zu erblicken, und soviel mir erinnerlich, wurde gerade auf Grund dieses Gedankens zuerst von Nessler eine Methode zur Nachweisung freier Weinsäure im Weine angegeben. Diese Methode beschreibt Nessler neuerdings mit folgenden Worten: »Schütteln wir Wein mit feinvertheiltem Weinstein, so wird der Wein mit diesem Salz gesättigt(!), fügen wir dem Filtrat dann essigsaures Kali zu, so scheidet sich Weinstein ab, wenn freie Weinsäure vorhanden war.« Ueber den Grad von Schärfe und Genauigkeit, der dieser Methode zuzuerkennen ist, wird sich wohl schon a priori jeder Chemiker klar sein, der sich einmal mit Löslichkeitsbestimmungen beschäftigt und kennen gelernt hat, wie problematisch die Herstellung wirklich gesättigter Lösungen auf die empfohlene Weise ist. Allein es kommt noch ein anderer, unten näher zu erörternder Umstand hinzu, der für die gewöhnlichen Fälle der Weinuntersuchung die Anwendbarkeit dieser Nessler'schen Methode geradezu ausschliessen dürfte. — Ich habe dieser Weinsäureprobe nie getraut und schon seit mehreren Jahren einen andern Weg zur Nachweisung resp. Darstellung der in Form freier Säure im Wein enthaltenen Weinsteinsäure eingeschlagen: Ich dampfe den Wein zur Consistenz eines noch beweglichen Syrups — nicht zur festen Trockne — ein und schüttle mit Aether aus. — Ist freie Weinsäure, wenn auch in geringer Menge, vorhanden, so erhält man nach dem Eindunsten der ätherischen Lösung einen krystallinischen Rückstand, der nach dem Lösen in wenig Wasser oder Weingeist auf Zusatz einer alkoholischen Lösung

*) Aus den Berichten der naturf. Gesellschaft zu Freiburg i./B. Bd. VII. auf besonderen Wunsch des Herrn Verfassers hier mitgetheilt.

von essigsaurem Kali Weinsteinkrystalle abscheidet; will man noch sicherer gehen, so zieht man den trocknen Rückstand der Aetherlösung zunächst mit absolutem Alkohol aus, dampft die filtrirte Lösung von neuem ein und macht erst mit dem jetzt erhaltenen Eindampfungsrückstand die Weinsteinprobe. — Allerdings hinterlassen die ätherischen Auszüge aller Weinextracte nach dem Eindunsten einen geringeren oder grösseren Rückstand, allein eine deutliche Weinsteinreaction habe ich auf dem eben beschriebenen Wege mit keinem notorisch reinen Wein erhalten, der mir durch die Hand gegangen ist.

Zur Mittheilung meiner diesbezüglichen Erfahrungen hatte ich bislang keine Veranlassung, sie schienen mir zu selbstverständlich und natürlich: Und wenn auch in den meisten Lehrbüchern, auch noch in den neueren Auflagen derselben, angeführt wird, die Weinsäure sei in Aether nicht oder kaum löslich, so weiss man ja, wie derartige ältere Angaben aus einem Buch in das andere, aus einer Auflage in die andere, übergehen. — Dass dem jedoch nicht so ist, habe ich erst in neuester Zeit erfahren: Denn bei Gelegenheit einer gerichtlichen Weinuntersuchung, die Hofrath von Babo kürzlich ausführte und bei der er das Vorhandensein freier Weinsäure nach meiner Methode nachwies, sah sich Herr Nessler in Karlsruhe veranlasst, in einem Gegengutachten zu betonen, dass ja bekanntlich Weinsäure in Aether so gut wie gar nicht löslich sei und dass man nur nach der von ihm angegebenen Methode freie Weinsäure im Wein sicher zu constatiren vermöge. Ich weiss nicht, in wie weit in andern Kreisen dieser, ohne jeden Beweis hingestellten, Behauptung Bedeutung beigelegt worden ist: Jedenfalls ist der erste Theil derselben als nicht richtig, und der zweite Theil als noch sehr der experimentellen Prüfung bedürfend zu bezeichnen. Ich habe die letztere vorgenommen und, um die ganze Frage ein für alle Mal endgiltig zu erledigen, auch einige Versuche über die Löslichkeit der Weinsäure in Aether ausgeführt.

Als Versuchsflüssigkeit zur Prüfung der Nessler'schen Methode diente eine Auflösung von 1 g reiner, trockner Weinsäure in 100 cc 10procentigem Weingeist, und von dieser Lösung wurden:

a) 20 cc für sich,

b) 20 cc mit 10 cc 10procentigem Weingeist gemischt und

c) 20 cc mit 20 cc 10procentigem Weingeist gemischt, mit einem grossen Ueberschuss von feingepulvertem Weinstein genau unter den gleichen Umständen 5 Minuten lang lebhaft geschüttelt, sodann jede

Flüssigkeit für sich filtrirt und, um in allen 3 Fällen gleiche Concentration des Reagens' zu erzielen, zu a) 1 cc, zu b) 1,5 cc und zu c) 2,0 cc einer concentrirten Lösung von essigsaurem Kali in 50 procentigem Alkohol zugefügt. — Von den drei Proben, die nebeneinander, unter möglichst gleichen Bedingungen, stehen gelassen wurden, zeigte a) — die 1 procentige Weinsäurelösung — nach ganz kurzer Zeit, etwa nach zwei Minuten, lebhafte Weinsteinkrystallisation, — in b) — 0,75 % freie Weinsäure enthaltend — war erst nach einiger Zeit, etwa nach 20 Minuten, deutliche Krystallabscheidung wahrnehmbar und in c) — der Lösung von 0,5 % freier Weinsäure — war selbst nach 2 Stunden noch nichts von einer Krystallisation zu bemerken. Sie erfolgte erst später, ganz nach und nach, und war allerdings nach Verlauf von etwa 8—10 Stunden ziemlich eben so stark wie die in a) und b). Die gleichen Versuche sind mehrmals, und zwar mit demselben Erfolg wiederholt worden, ich lasse sie gegenwärtig auch auf verdünnte Weinsäurelösungen ausdehnen; vor der Hand aber dürfte das Beobachtete zur Beurtheilung des Werthes der Nessler'schen Methode vollkommen genügen. In dem mir vorliegenden ungedruckten Actenstück gibt Nessler nichts näheres darüber an, binnen welcher Zeit die Weinsteinabscheidung eintreten soll, um die Gegenwart von freier Weinsäure anzuzeigen; in seiner ursprünglichen Mittheilung (ich meine dieselbe in einem landwirthschaftlichen Blatte gelesen zu haben) war aber, wenn ich nicht sehr irre, ein bestimmter Termin für dieselbe gesetzt. Ohne Zweifel wird aber jeder zugeben müssen, dass, wenn in einer $^1/_2$ procentigen Weinsäurelösung nach 2 Stunden die indicirende Reaction noch nicht erfolgt, diese Menge freier Weinsäure jedenfalls nach dieser Methode durchaus nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden kann, da ja bei so langer Zeitdauer auch gar leicht andere Factoren, wie besonders Temperaturänderungen etc. in's Spiel kommen können, die bald bei Gegenwart freier Weinsäure die Abscheidung des Weinstein's verhindern, bald bei Abwesenheit derselben eine Krystallisation des letztern veranlassen müssen, — der Fall aber, dass ein Wein $^1/_2$ %, d. h. im Liter 5 g, freie Weinsäure enthält, wird doch zu den sehr seltenen, eine äusserst dumm angestellte Verfälschung involvirenden gehören.

Eine recht eclatante Illustration dazu, wie unzuverlässig die Resultate sind, welche die Nessler'sche Methode ergibt, hat Nessler selbst in dem oben erwähnten Fall der gerichtlichen Untersuchung eines Ali-

cante-Weines geliefert. Denn ganz abgesehen davon, dass Babo nach meiner Methode aus dem Extract dieses, im Liter über 2 g Schwefelsäurehydrat enthaltenden, Weines direct freie Weinsäure ausziehen und darstellen konnte, weisen die Aschenverhältnisse auf das stricteste nach, dass freie Weinsäure, und nicht einmal in unbeträchtlicher Menge, in ihm enthalten sein muss. Nessler's Methode, von ihm selbst angewandt, gab dennoch ein negatives Resultat. — Die Zahlen der Analysen, soweit sie hier in Betracht kommen, sind folgende:

In 1000 cc des Weines fand:

	v. Babo	Nessler
Saure Reaction als Weinsäure berechnet .	5 g	7 g
Schwefelsäurehydrat	2,01 «	2,17 «
Asche	5,002 «	

Von den 5,002 g Asche waren 0,972 g in Wasser unlöslich und ergaben sich bei genauerer Untersuchung im wesentlichen als phosphorsaurer Kalk. Von dem löslichen Theil der Asche = 4,030 g sind, wenn man die kleinere von Babo gefundene Schwefelsäuremenge zu Grund legt, 3,57 g K_2SO_4. Es bleiben also — alles andere unberücksichtigt gelassen — aus Weinstein herrührend 0,46 g kohlensaures Kali, und dem entsprechend zeigte auch die Asche nur sehr schwach alkalische Reaction und entwickelte beim Uebergiessen mit Salzsäure nur geringe Mengen Kohlensäure. — Selbst wenn man annimmt, dass die ganze Menge Schwefelsäure in Form von saurem Salz in dem betreffenden Wein enthalten sei, und wenn man auch den phosphorsauren Kalk mit in Rechnung zieht, so genügt der sauren Reaction gegenüber die in der Asche enthaltene Basenmenge doch bei weitem nicht, um das Vorhandensein freier Säure auszuschliessen. — Dass dem gegenüber Herr Nessler behauptet, es liege kein Grund vor, etwas anderes anzunehmen, als der Wein enthalte nur neben neutralem schwefelsaurem Kali Weinstein und keine freie Weinsäure und dass er es für ganz überflüssig zu halten scheint, die Asche überhaupt zu berücksichtigen: darüber möchte ich mein Urtheil hier nicht aussprechen, ebenso möchte ich die von Herrn Nessler aufgestellte Ansicht, dass der Chemiker den Gehalt von 2—4 g schwefelsaurem Kali in solchen Weinen für normal ansehen und bezeichnen müsse, die aus Gegenden stammen, in denen das Gypsen des Weines Mode ist — nur als Curiosum erwähnen.

Was die Löslichkeit der Weinsäure in Aether anbetrifft, so lasse ich darüber soeben genauere Bestimmungen ausführen. Einstweilen will ich nur die folgenden Versuche anführen, die mit käuflichem, sogen. absolutem Aether, der jedoch so gut wie immer geringe Mengen Wasser und Alkohol enthält, angestellt sind.

3 g reine Weinsäure wurden in verdünntem Alkohol gelöst und diese Lösung zur syrupförmigen Extractconsistenz eingedampft. Nach dem Ausschütteln des Extractes mit 50 cc Aether hinterliess die klar abgehobene Aetherlösung 1 g Weinsäure in Krystallen, und nach noch dreimaligem Durchschütteln mit je 50 cc Aether waren im Ganzen 2,6 g Weinsäure von den 200 cc Aether ausgezogen!

In 50 cc eines reinen hiesigen Weines — dessen Extract an Aether nichts nach dem Verdunsten des letzteren in krystallinischer Form hinterbleibendes abgab — wurde 0,1 g Weinsäure gelöst. Das Ausschütteln des aus dieser Lösung erhaltenen Extractes mit 50 cc Aether ergab eine ätherische Lösung, die nach dem Abdampfen auf dem Wasserbad eine deutliche Krystallisation von Weinsäure lieferte. — Uebrigens werden auch beim Behandeln von trocknem Weinsäurepulver mit Aether deutlich nachweisbare Mengen der Säure gelöst.

Bei dieser Gelegenheit muss ich noch eine andere Angabe Nessler's berühren, die sich auf die Nachweisung freier Schwefelsäure und sauren schwefelsauren Kalis im Weine bezieht: «Hängen wir — sagt Nessler — einen Streifen Fliesspapier mit einem Ende in den Wein, lassen diesen während einiger Stunden in dem Papier aufsteigen, trocknen dann und erhitzen auf 100° C., so schwärzt sich das Papier am obern Theil, bis wohin der Wein gestiegen ist, und wird brüchig, wenn Schwefelsäure oder saures schwefelsaures Kali im Wein vorhanden war.» Nun die Möglichkeit, in einem für Wein ausgegebenen Getränke auf freie Schwefelsäure fahnden zu müssen, habe ich nicht näher in Betracht gezogen. Zur Nachweisung von saurem schwefelsaurem Kali aber, wenigstens wenn es sich um solche Mengen handelt, wie sie hier in Frage kommen — bis zu 6 g im Liter — dürfte nach meinen Erfahrungen diese Nessler'sche Probe entschieden nicht zu empfehlen sein. — Denn weder mit Lösungen von einerseits 3 g, andererseits 5 g sauren schwefelsauren Kalis in 1 Liter Wasser, noch auch mit einer Lösung von 6 g desselben Salzes in 1 Liter Wein konnte ich, genau nach Nessler's Vorschrift verfahrend, die beschriebene Reaction erhalten. Von einer Schwärzung oder einem Brüchigwerden des Papiers

(die Versuche wurden zugleich mit verschiedenen Sorten Filtrirpapier ausgeführt) war absolut keine Spur wahrzunehmen, und nur in dem letzten Falle, bei Anwendung eines stark gelb tingirten Weines, markirte sich nach dem Trocknen die Stelle, bis zu welcher der Wein aufgesaugt war, durch eine intensiver gelb gefärbte Zone, wie sie übrigens ohne Zusatz von saurem schwefelsaurem Kali ceter. par. von dem Wein allein auch hervorgerufen wurde.

Ein einfacher Aufsatz für Exsiccatoren.

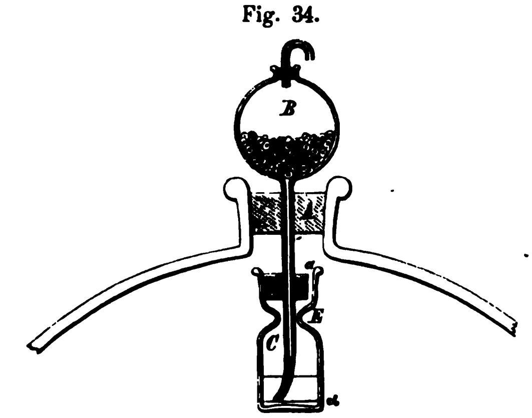
Von

Max Süss.

Die älteren Dosen-Exsiccatoren sind längst vortheilhaft durch solche verdrängt worden, die mit einem Sicherheitsrohr versehen sind, welches der erwärmten Luft den Ausgang gestattet, andererseits aber auch anzeigt, ob der Apparat erkaltet ist. Dazu wurde meist das Schrötter'sche Sicherheitsrohr verwendet, welches jedoch ziemlich hoch im Preise steht.

Ich habe nun versucht, dasselbe durch eine weit einfachere und billigere Vorrichtung zu ersetzen, die durch Fig. 34 veranschaulicht wird.

Fig. 34.



Durch den Kork A ist ein Kugelrohr B gesteckt, das unten mit dem schief abgebogenen und etwas verengten Ende in das Gefäss C taucht, dessen Boden mit Schwefelsäure bedeckt ist. Die Kugel ist, um das Herausspritzen der Säure zu verhindern, mit Glasperlen gefüllt und aus demselben Grunde ist das Gefäss C bei E eingeschnürt.

Bringt man nun in den Exsiccator einen heissen Tiegel, so drückt die ausgedehnte Luft durch die Rinne a das Niveau der Säure bis *α* herab und entweicht durch das Kugelrohr; dabei werden die Perlen mit Schwefelsäure benetzt.

Beim Abkühlen wird erst die Säure nach C zurückgesaugt und dann tritt die durch die benetzten Perlen vollständig getrocknete Luft in kleinen Bläschen in C und durch a in den Exsiccator ein.

Wien, im Februar 1878.

Nachtrag zu dem von mir empfohlenen Fettbestimmungsapparate.

Von

B. Tollens.

Die in dieser Zeitschrift **17,** 174 von E. Schulze publicirte Modification meines Fettbestimmungsapparates *) veranlasst mich zur Mittheilung der Form des Apparates, welche ich jetzt zur Extraction fetthaltender Stoffe mit Aether anwende, und welche u. A. bei der in demselben Hefte dieser Zeitschrift, **17,** 238, besprochenen Arbeit von Schmidt und Tollens über Marchand's Lactobutyrometer constant benutzt worden ist.

Fig. 35.

Den Uebelstand des älteren Apparates, auf welchen Schulze hinweist, nämlich die Schwierigkeit der Verbindung der angelötheten Glasröhren durch einen tadellosen Kork, habe ich ebenfalls empfunden, ferner aber auch die Unannehmlichkeiten, welche durch den grossen ringförmigen Kork, der die innere Röhre in der äusseren hält und schwierig zum Schliessen zu bringen ist, erwachsen, so dass ich gesucht habe, beide Uebelstände sowie die leichte Zerbrechlichkeit des Apparates zu beseitigen.

Dies gelingt auf die einfachste Weise durch die im Folgenden beschriebene Anordnung.

Ein 3 cm weites, 30 cm hohes Glasrohr a hängt mittelst des durchbohrten Korkes c an dem früher beschriebenen Kühler und trägt an seinem unteren dünnen Ende das Aether enthaltende Kölbchen. In diesem Glasrohr befindet sich ein engeres (2 cm weites), welches oben offen und unten mit Filtrirpapier zugebunden ist, und in welches die zu ex-

*) Diese Zeitschrift **14,** 82.

trahirende Substanz gebracht wird. Ein gebogenes Stück eines Glasstabes hindert das Aufsitzen der filtrirenden Fläche auf der Verengerung des äusseren Rohres.

Sobald der Aether des Kölbchens durch die untergesetzte kleine Flamme ins Kochen geräth, strömen die Dämpfe bei dem inneren Rohr vorbei, erwärmen dasselbe, gelangen in den Kühler und fallen verdichtet in Tropfen auf den Inhalt der inneren Röhre, so dass sie hindurchfliessen und ihn extrahiren müssen, wobei man das Flämmchen so regulirt, dass stets eine 1—2 cm hohe Schicht Aether über der zu extrahirenden Substanz steht.

Betreffs des Kühlrohrs ist es vielleicht nicht überflüssig zu bemerken, dass die innere Weite desselben nicht unter 7 mm sinken darf, indem sonst das Zurükfliessen des condensirten Aethers nicht regelmässig erfolgt.

Der so modificirte Apparat ist einfach zu construiren, nicht zerbrechlich, leicht zu reinigen und functionirt äusserst regelmässig.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. R. Fresenius zu Wiesbaden.

Ueber das optische Verhalten verschiedener Weine, sowie über die Erkennung mit Traubenzucker gallisirter Weine.

Von

C. Neubauer.

(3. Abhandlung.)

Schon in meiner ersten Abhandlung «Ueber die Erkennung mit Traubenzucker gallisirter Weine etc.» habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass Moste mittlerer Jahrgänge mit einem Zuckergehalt von 14—18 % nach vollständig beendigter Gährung einen Wein liefern, dessen Drehungsvermögen entweder vollständig Null ist oder auch 0,1—0,2° nach Rechts beträgt.*) Später habe ich gefunden. dass wenn man solche Weine auf das 6—8 fache concentrirt und die nach dem Herauskrystalli-

*) Diese Zeitschrift 15, 205, 207, 210.

siren des Weinsteins etc. entfärbte Lösung in einer 220 mm langen Röhre untersucht, sich fast bei allen Weinen, selbst den reinsten, eine schwache Rechtsdrehung bemerkbar macht, die zwischen 0,4° und 2° schwanken kann.

Zur sicheren Erkennung der mit Traubenzucker versetzten Weine ist diese Thatsache in zweifacher Beziehung von Wichtigkeit, denn wiederholt ist es mir vorgekommen, dass aus der allergeringsten Rechtsdrehung der Schluss auf eine absichtliche Fälschung gezogen wurde und andererseits kommen eine Menge schwach rechtsdrehender Weine augenblicklich im Handel vor, die durch Verschneiden oder Auffüllen mit gallisirtem Wein hergestellt werden.

Die Thatsache im Auge behaltend, dass die unvergährbaren Stoffe der käuflichen Kartoffelzucker, die meines Wissens von Béchamp zuerst Amylin genannt wurden, zum grössten Theil in Weingeist löslich sind, und sich aus dieser weingeistigen Lösung durch eine genügende Menge von Aether fällen lassen, befolge ich zur genaueren Untersuchung schwach rechtsdrehender Weine seit längerer Zeit das folgende Verfahren mit bestem Erfolge.

Von dem fraglichen Wein, der nach dem Entfärben in 220 mm langen Röhren mit dem grossen Polaristrobometer von Wild untersucht, eine schwache Rechtsdrehung von 0,4—0,6° zeigt, werden zunächst 250—350 cc bis zum Herauskrystallisiren der Salze concentrirt. Bei jungen Weinen bemerkt man hierbei nicht ganz selten, dass diese concentrirte Flüssigkeit nach dem Erkalten eine mehr oder weniger gallertartige Beschaffenheit zeigt. Die concentrirte Flüssigkeit verdünnt man darauf, nach Zusatz einer genügenden Menge von reiner, ausgezogener Thierkohle, auf 50 cc und filtrirt. Das in den meisten Fällen nur schwach gelb gefärbte Filtrat zeigt jetzt bei fast allen Weinen, bei der Untersuchung in 220 mm langer Röhre, eine schwache Rechtsdrehung, die, wie sich aus den unten mitgetheilten Belegen ergibt, bei reinen Rhein-, Haardt- und Markgräfler-Weinen aus den Jahrgängen 1874, 75 und 76 zwischen 0,5 und 2° schwankt.

Nach dieser Prüfung verdunstet man die 50 cc im Wasserbade bis zum Syrup und versetzt nach und nach unter sorgfältigem Umrühren mit einer zur vollständigen Ausfällung alles Fällbaren genügenden Menge Weingeist von 90 %. Hat sich nach 6—8 stündiger Ruhe der Weingeist vollständig geklärt, so giesst man letzteren von der, in den meisten Fällen zähen, klebrigen Fällung ab, oder filtrirt, wenn der Niederschlag flockig

ısgefallen ist. Die Fällung sowie die erhaltene alkoholische Lösung ehandelt man darauf gesondert wie folgt.

A. Den Niederschlag, der wie gesagt bei den meisten der von mir ntersuchten 43 reinen Weine eine zähe, klebrige Beschaffenheit hatte, bergiesst man mit kaltem Wasser und bewirkt die Lösung desselben in er Kälte. Ist diese unter Zurücklassung mineralischer Stoffe erfolgt, so igt man eine geringe Menge reiner Thierkohle hinzu und filtrirt. Das olum des Filtrats richtet man nach der Capacität der Untersuchungsöhren ein, und da die meinige von 220 mm Länge, etwa 29 cc Flüssigeit fasst, so habe ich das Filtrat stets bis auf 30 cc verdünnt.

Bei allen reinen Naturweinen wird der die Rechtsdrehung bewirkende örper sich zum allergrössten Theil in dieser Alkoholfällung befinden. ei den von mir in dieser Richtung untersuchten Weinen betrug das rehungsvermögen dieser 30 cc betragenden, aus 250—350 cc Wein herestellten Lösung 0,5—1,8⁰ nach rechts.

B. Von der erhaltenen alkoholischen Lösung verdunstet man im Vasserbade den Weingeist bis zu $^1/_4$ des ursprünglich zugesetzten Volums nd versetzt darauf die erkaltete, in einem Kölbchen befindliche Lösung ach und nach unter starkem Umschütteln mit dem 4—6 fachen Volum ether. Es scheidet sich hiernach in der Ruhe unter dem Aether eine ıehr oder weniger dicke wässerige Lösung ab, welche bei kartoffelzuckeraltigen Weinen die in Alkohol löslichen unvergährbaren Stoffe dieser räparate (Amylin) enthält und in Folge dessen eine starke Rechtsrehung zeigt. Hat sich der Aether geklärt, so giesst man denselben ab der trennt ihn mittelst eines Scheidetrichters. Die wässerige Lösung erdünnt man darauf mit Wasser, erwärmt auf dem Wasserbade zur Entırnung des Aethers, entfärbt mit Thierkohle, filtrirt und verdünnt das 'iltrat je nach der Capacität der Beobachtungsröhre auf das nöthige olum.

Bei reinen Naturweinen mittlerer Jahrgänge, die keinen unvergohreen Zucker mehr enthalten, ist die Rechtsdrehung dieser wässerigen ösung der Aetherfällung, die bei meinen Versuchen aus 250—350 cc Vein gewonnen wurde, nach dem Entfärben und Verdünnen auf 30 cc ntweder Null, wie in den meisten Fällen, oder beträgt höchstens 0,2 is 0,5⁰ nach rechts.

Ich habe nach diesem Verfahren 43 reine Naturweine aus den Jahrängen 1874, 75 und 76 untersucht, welche ich Königlicher Domäne ı Wiesbaden, Herrn Inspector Czeh auf Schloss Johannisberg, Herrn

Reichstagsabgeordneten Dr. A. Buhl in Deidesheim, Herrn Dr. Blankenhorn in Karlsruhe sowie den Weingutsbesitzern Herrn C. Simmler in Nackenheim und Herrn Balbach jun. in Nierstein verdanke. Ich ergreife diese Gelegenheit um sämmtlichen Herren für die bereitwillige freundliche Unterstützung meiner Arbeiten meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Die bei diesen Weinen beobachteten Drehungen, finden sich in folgender Tabelle zusammengestellt.

1. Weine von Königlicher Domäne zu Wiesbaden.

	250 cc wurden auf 50 cc concentrirt. Drehung in 220 mm langer Röhre.	Alkoholfällung auf 30 cc verdünnt. Drehung in 220 mm langer Röhre.	Aetherfällung auf 30 cc verdünnt. Drehung in 220 mm langer Röhre.
1876. Steinberger . . .	+ 1,33°	+ 1,4°	+ 0,45°
1876. Neroberger . . .	+ 1,2°	+ 1,66°	± 0
1876. Marcobrunner . .	+ 1,3°	+ 1,3°	+ 0,5°
1876. Rüdesheimer . . .	+ 0,9°	+ 1,2°	± 0
1876. Assmannshäusser .	+ 1,5°	+ 1,6°	+ 0,2°
1875. Rüdesheimer . . .	+ 0,85°	+ 1,0°	± 0
1875. Marcobrunner . .	+ 0,6°	+ 1,0°	± 0
1875. Steinberger . . .	+ 0,6°	+ 1,15°	± 0
1875. Gräfenberger . . .	+ 1,8°	+ 1,2°	+ 0,2°
1875. Assmannshäusser .	+ 0,4°	+ 0,7°	— 0,5°
1875. Neroberger . . .	+ 1,2°	+ 1,3°	± 0
1874. Neroberger . . .	+ 1,0°	+ 1,1°	+ 0,15°
1874. Rüdesheimer . . .	+ 1,0°	+ 1,0°	± 0
1874. Steinberger . . .	+ 0,66°	+ 1,0°	± 0
1874. Marcobrunner . .	+ 0,6°	+ 1°	± 0
1874. Hochheimer . . .	+ 0,8°	+ 1,3°	± 0
1875. Hochheimer . . .	+ 0,3°	—	—
1876. Hochheimer . . .	+ 0,9°	+ 1,33°	± 0

2. Weine von Schloss Johannisberg.

1874. Johannisberger . .	+ 0,8°	+ 1,0°	± 0
1875. Johannisberger . .	+ 0,6°	+ 0,8°	± 0
1876. Johannisberger . .	+ 0,8°	+ 1,0°	± 0

von Herrn Dr. A. Buhl in Deidesheim a. d. Haardt.

	250 cc wurden auf 50 cc concentrirt. Drehung in 220 mm langer Röhre.	Alkoholfällung auf 30 cc verdünnt. Drehung in 220 mm langer Röhre.	Aetherfällung auf 30 cc verdünnt. Drehung in 220 mm langer Röhre.
sheimer . . .	+ 0,5°	+ 0,6°	± 0
heimer . . .	± 0	± 0	± 0
;sbacher . .	+ 0,5°	+ 0,7°	± 0
sheimer . . .	+ 0,5°	+ 0,8°	± 0
er	+ 1,5°	+ 1,5°	+ 0,2°
;sbacher . . .	+ 1,9°	+ 1,8°	+ 0,2°
sheimer . . .	+ 0,5°	+ 0,6°	± 0
sheimer . . .	+ 0,6°	+ 0,7°	± 0
sheimer . , .	± 0	± 0	± 0

ine von Herrn Dr. Blankenhorn in Karlsruhe.

gräfler . . .	+ 0,3°	+ 0,5°	± 0
gräfler . . .	+ 0,4°	+ 0,6°	± 0
gräfler . . .	+ 0,3°	+ 0,5°	± 0

Weine von Herrn C. Simmler in Nackenheim.

enheimer . .	+ 0,6°	+ 1,0°	− 0,2
enheimer . .	+ 0,6°	+ 0,9°	± 0
enheimer . .	+ 0,4°	+ 0,6°	± 0

Weine von Herrn Balbach in Nierstein.

. . . . . .	+ 0,5°	+ 0,7°	± 0
. . . . .	+ 0,4°	+ 0,8°	± 0
. . . . .	+ 0,5°	+ 0,7°	± 0
. . . . .	+ 0,7°	+ 1,0°	± 0
. . . . .	+ 0,8°	+ 1,1°	± 0
. . . . .	+ 0,8°	+ 1,1°	± 0

Von allen diesen Weinen, bei denen das Drehungsvermögen der Aetherfällung = 0 oder jedenfalls höchst unbedeutend war, machte ein 1876r Gräfenberger Domanial-Wein eine Ausnahme. Dieser Wein war ziemlich schleimig, filtrirte sehr langsam und nach dem Concentriren von 250 cc bis zum Syrup, erstarrte der Rückstand nach dem Erkalten zu einer gallertartigen Masse. Dieser Wein drehte direct untersucht 0,5° nach Rechts. Nach dem Concentriren von 250 cc auf 50 cc stieg die Rechtsdrehung auf + 2,6°. Die Drehung der auf 30 cc verdünnten Alkoholfällung betrug 2,1° nach rechts und die der Aetherfällung + 1,1° nach rechts.

Ueber die chemische Natur dieser in reinen Weinen vorkommenden rechtsdrehenden Substanzen habe ich bis jetzt nähere Untersuchungen nicht anstellen können. Die Menge dieser Stoffe ist in unseren Weissweinen mittlerer und wie es scheint namentlich älterer Jahrgänge, sicherlich nur sehr gering und ausserdem scheint nach einigen von mir angestellten Versuchen, die Reindarstellung dieser, allem Anschein nach amorphen Stoffe mit kaum zu überwindenden Schwierigkeiten verbunden zu sein.

Möglich, dass der in Alkohol unlösliche Theil dieser rechtsdrehenden Körper der normalen Weine, mit dem ja gleichfalls rechtsdrehenden s. g. Gährungsgummi (Dextran) identisch ist, oder demselben wenigstens sehr nahe steht.

So weit mir bekannt ist Béchamp*) der Einzige, der sich mit diesen Stoffen näher beschäftigt hat, ohne dass es ihm jedoch gelungen ist dieselben in reinem Zustande darzustellen. Béchamp unterscheidet zwei rechtsdrehende Substanzen in reinen Weinen, die der Abkürzung wegen mit A. u. B. bezeichnet werden mögen.

Rechtsdrehende Substanz A. Zur Abscheidung dieses Körpers wird der Wein zunächst bei gelinder Wärme (60°) bis auf $^1/_{12}$ concentrirt und der Rückstand zum Herauskrystallisiren des Weinsteins etc. längere Zeit der Ruhe überlassen. Das Filtrat versetzt man mit dem 2—3 fachen Volum Alkohol von 90%, sammelt nach vollständiger Abscheidung alles Fällbaren den Niederschlag auf einem Filter und wäscht ihn mit 80 procentigem Alkohol aus. Der an der Luft gut getrocknete Niederschlag löst sich, unter Zurücklassung einer wechselnden Menge mineralischer Stoffe, leicht in Wasser. Man bringt die Lösung auf ein bestimmtes Volum und bestimmt in einem Theil durch Trocknen bei

*) Annal. der Oenolog. 6, 372.

100° und späteres Einäschern und Wägen der Asche den Gehalt an organischer Substanz. Nach diesem Verfahren, welches jedoch nicht die geringste Garantie für die Reinheit der rechtsdrehenden Substanz liefert, fand Béchamp in verschiedenen französischen Weinen, aus dem Jahrgang 1874 0,91—1,04 g dieses Körpers im Liter.

Alle von Béchamp untersuchten Weine enthielten dieselbe Substanz, aber in wechselnder Menge. Die weissen Weine enthielten weniger davon als die rothen, die alten weniger als die neuen.

Die wie beschrieben dargestellte Substanz ist ein neutraler, fester, unschmelzbarer, nicht flüchtiger, geschmack- und geruchloser Körper, der ein veränderliches Gemenge zu sein scheint. Zuweilen reducirt derselbe die Fehling'sche Lösung nicht, in anderen Fällen findet Reduction statt. Das Drehungsvermögen wurde ebenfalls veränderlich gefunden. Die nicht reducirend wirkenden Körper erlangten diese Fähigkeit nach längerem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und verhielten sich dann in dieser Beziehung wie Traubenzucker.

Rechtsdrehende Substanz B. Die von dem Körper A abfiltrirte alkoholische Lösung befreit man zunächst von dem Alkohol, und versetzt sodann den Rückstand mit Barytwasser bis zur deutlich alkalischen Reaction. Nachdem der entstandene Niederschlag abfiltrirt und ausgewaschen ist, fällt man das Filtrat mit Bleilösung und zersetzt den ausgewaschenen Bleiniederschlag mit Schwefelwasserstoff. Bei sehr gelinder Wärme (60°) concentrirt man darauf die saure Flüssigkeit bis zur Honigconsistenz und fällt mit 95 procentigem Alkohol. Die jetzt entstehende bald pulverige bald weiche Fällung enthält den Körper B. Man löst ihn, nach gutem Auswaschen mit Alkohol, in Wasser, entfernt etwa noch vorhandene Spuren von Baryt mit verdünnter Schwefelsäure, filtrirt, verdunstet und fällt abermals mit Alkohol. Der jetzt entstehende Niederschlag ist die Substanz B.

Der fragliche Körper reagirt sauer und trocknet zu einer gummiartigen Masse ein. Er reducirt Fehling'sche Lösung wie der Traubenzucker schon bei 70°, jedoch in geringerem Grade. Das Drehungsvermögen der aus verschiedenen Weinen dargestellten Substanz wechselte von α_j = 38,2 — 43,17, und scheint es, als ob das Alter der Weine das Drehungsvermögen beeinflusst.

Béchamp fand in verschiedenen französischen Weinen 0,92—0,98 g dieses Körpers im Liter.

Ich lasse nun die optische Untersuchung einer Reihe mit käuflichem

Kartoffelzucker versetzter Weine des Handels folgen, bei welchen sämmtlich die durch Aether aus der alkoholischen Lösung bewirkte Fällung eine ziemlich starke Rechtsdrehung zeigte, wodurch sich die kartoffelzuckerhaltigen Weine von allen reinen Naturweinen auf das bestimmteste unterscheiden.

Kartoffelzuckerhaltige Weine des Handels.

	Directe Drehung in 220 mm langer Röhre.	350 cc wurden auf 50 cc concentrirt. Drehung in 220 mm langer Röhre.	Alkoholfällung auf 30 cc verdünnt. Drehung in 220 mm langer Röhre.	Aetherfällung auf 30 cc concentrirt. Drehung in 220 mm langer Röhre.
Weisswein . . .	+ 1,6°	+ 11,3°	+ 5,0°	+ 9,2°
Weisswein . . .	+ 1,5°	+ 10,6°	+ 4,9°	+ 9,1°
Pfälzer Wein . .	+ 1,4°	+ 9,7°	+ 3,0°	+ 7,3°
Pfälzer Wein . .	+ 0,5°	+ 3,6°	+ 1,6°	+ 2,6°
Weisswein . . .	+ 0,8°	+ 5,7°	+ 2,6°	+ 4,9°
Moselwein . . .	+ 1,5°	+ 10,6°	+ 1,0°	+ 11,7°
Weisswein . . .	+ 0,8°	+ 6,1°	+ 2,4°	+ 4,8°
Weisswein . . .	+ 1,0°	+ 7,0°	+ 2,4°	+ 5,7°
Weisswein . . .	+ 0,9°	+ 6,3°	+ 2,3°	+ 5,0°
Pfälzer Wein . .	+ 1,0°	+ 7,0°	+ 2,1°	+ 7,0°

Soweit meine Erfahrungen bis jetzt reichen, sind sämmtliche Weine, die bei der Untersuchung in 200—220 mm langer Röhre entweder keine oder höchstens eine Drehung von 0,1—0,3° nach rechts bewirken, als reine Weine zu betrachten und nicht zu beanstanden. Beträgt die Drehung jedoch 0,5—0,6° nach rechts, so ist, zur Erlangung sicherer Resultate, das oben von mir beschriebene Alkohol-Aetherverfahren einzuschlagen. Die schliesslich erhaltene Aetherfällung wird, wenn dieselbe aus 250—350 cc dargestellt wurde, bei kartoffelzuckerhaltigen Weinen eine Rechtsdrehung zeigen, die bei der Beobachtung in 220 mm langer Röhre 2° und mehr betragen würde. Beträgt endlich die Drehung bei der directen Untersuchung der Weine in 200—220 mm langer Röhre 1° nach rechts und darüber, so ist ein Kartoffelzuckerzusatz auch ohne jede weitere Prüfung als bewiesen anzunehmen. Concentrirt man solche Weine, so wird das Drehungsvermögen der entfärbten Flüssigkeit der Concentration entsprechend zunehmen.

Ich habe in den letzten 15 Monaten über 700 Weine in dieser Weise untersucht und darunter eine sehr grosse Menge kartoffelzuckerhaltiger (24 %) gefunden, kann aber mit Befriedigung sagen, dass niemals mein Urtheil von Seiten des Lieferanten oder Producenten beanstandet worden ist. Unter diesen Weinen befanden sich auch viele französische Roth- und Weissweine und nur bei einem einzigen, über dessen Abstammung ich aber nicht volle Klarheit erlangen konnte, fand sich eine verdächtige Rechtsdrehung. Es will mir hiernach scheinen, als wenn der Verbrauch an Kartoffelzucker in Frankreich, zum s. g. Verbessern der Weine, lange nicht so weite Dimensionen angenommen hat als wie häufig behauptet wird, jedenfalls lange nicht in dem Maasse zur Anwendung kommt als bei unseren deutschen Weinen, einerlei ob roth oder weiss.

Zum Schluss will ich noch bemerken, dass alle meine bei den optischen Untersuchungen gemachten Angaben Winkelgrade sind, bestimmt mit dem grossen Polaristrobometer von Wild. Bei der Benutzung anderer Instrumente hat man nicht zu vergessen, dass

1^0 Wild. = $4{,}6043^0$ Soleil,
1^0 Soleil = $0{,}217189^0$ Wild,
1^0 Wild = $2{,}89005^0$ Ventzke-Soleil,
1^0 Ventzke-Soleil = $0{,}346015^0$ Wild

ist.*)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

H. Fresenius.

Gasanalyse. Statt die Entzündung von Gemischen brennbarer Gase mit Sauerstoff oder Luft durch Ueberspringenlassen eines elektrischen Funkens zwischen zwei in das Eudiometer eingeschmolzenen Platindrähten hervorzurufen schlägt J. Coquillion**) vor, dies durch eine in das

*) Diese Zeitschrift, **7**, 9.
) Compt. rend. **83, 394.

Endiometer eingeschmolzene Spirale von Palladiumdraht zu bewerkstelligen, welche man durch den elektrischen Strom zur Rothgluth erhitzt. Die Verbrennung soll sich dann ruhig und ohne Verpuffung vollziehen; nur bei Knallgas tritt eine schwache Detonation ein.

Solche mit Palladiumdraht versehene Eudiometer empfiehlt Coquillion*) besonders zur Erkennung und Bestimmung von Kohlenwasserstoffen in der Grubenluft.

Apparate zur Gasanalyse. Einen einfachen Apparat zur absorptiometrischen Gasanalyse, welcher sich in seiner Construction von der bekannten Winkler'schen Gasbürette**) wesentlich unterscheidet, hat F. M. Raoult***) angegeben. Wie aus Fig. 36 ersichtlich besteht dieser Apparat aus einer graduirten Bürette, welche an beiden Enden mit Glashähnen A und B versehen ist, und oben in einen cylindrischen Trichter, unten in eine Ausflussspitze mündet. Der grösste Theil der Bürette ist vom oberen Hahn A an in 100 gleiche Theile getheilt; zwischen dem Theilstrich 100 und dem unteren Hahn B befindet sich ein ungetheilter Raum von etwa 3 cm Länge. Die Dimensionen der Bürette können je nach Umständen verschieden sein, jedenfalls aber soll das Rohr, welches die Bürette mit dem Trichter verbindet, eine lichte Weite von 5—6 mm haben und die untere Ausflussspitze nahezu capillar sein. In der Mitte ist die Bürette mit einer (in der Abbildung weggelassenen) Handhabe aus Kork versehen, um sie gegen eine Erwärmung durch die Finger zu schützen.

Fig. 36.



Ist das Gas in gewöhnlicher Weise bis zum Theilstrich 100 in die Bürette eingeführt und der nicht graduirte Theil von Quecksilber (oder unter Umständen auch von Wasser) erfüllt, so schreitet man zur Einführung des Absorptionsmittels. Handelt es sich z. B. um die Absorption von Kohlensäure durch Kalilauge, so bringt man den Apparat in verticale Stellung, giesst Kalilauge in den Trichter, lässt aus dem Hahn B Quecksilber ausfliessen, wodurch das Gas im Innern des Apparates verdünnt wird, und öffnet A, die Kali-

*) Compt. rend. **84,** 458.

) Vergl. diese Zeitschrift **12, 74 ff.

***) Compt rend. **82,** 844.

lauge tritt dann in das Rohr ein. Man schliesst die Hähne, verstopft den Trichter schüttelt kräftig und bewirkt so die Absorption der Kohlensäure. Nunmehr schreitet man zum Waschen der Bürette. Zu dem Ende bringt man sie senkrecht über ein Gefäss, giesst Wasser in den Trichter und öffnet den oberen Hahn. Eine grössere oder kleinere Menge Wasser fliesst in das Rohr. Hört es auf zu rinnen, so öffnet man auch den unteren Hahn und es erfolgt nun eine Verdrängung der Absorptionsflüssigkeit durch das an den Innenwandungen herabrieselnde Wasser, ohne dass dabei auch nur eine Gasblase verloren geht oder Luft einzudringen vermag. Selbstverständlich hat man dafür Sorge zu tragen, dass der Trichter stets genügend mit Wasser gefüllt ist und zwar muss dieses Wasser, um keine Temperaturänderung des Gases zu bewirken, die Temperatur des Arbeitsraumes haben. Ist die Waschung beendigt, so schliesst man erst B und dann A.

Das Gas kann jetzt noch nicht gemessen werden, denn es steht unter einem etwas höheren Druck als dem der Atmosphäre. Um das Gas auf Atmosphärendruck zu bringen, gibt man der Bürette eine nahezu horizontale Lage jedoch mit soviel Neigung nach dem Hahne A, dass das im Inneren befindliche Wasser sich an diesem sammelt. Oeffnet man jetzt vorsichtig den Hahn A, so treibt der innere Gasdruck so lange Wasser aus der Röhre, bis der Druck innen und aussen gleich ist. Darauf schliesst man A wieder, bringt den Apparat in verticale Stellung und liest nach einiger Zeit ab.

Hat man auf diese Weise in einem Gasgemenge die Kohlensäure bestimmt, so kann man mittelst pyrogallussauren Kalis den Sauerstoff und ebenso mittelst der geeigneten Absorptionsmittel andere Gase bestimmen.

Unter Umständen ist es zweckmässig vor Einführung eines neuen Reagens' in die Bürette einen mehr oder weniger grossen Theil des darin befindlichen Wassers zu entfernen. Es geschieht dies leicht, indem man eine am unteren Ende gebogene Pipette mittelst eines Kautschukschlauches mit der Ausflussspitze der Bürette verbindet, den Hahn B öffnet und vorsichtig saugt.

Der Verfasser hat mit seinem Apparate und dem Regnault'schen Eudiometer vergleichende Bestimmungen von Kohlensäure und Sauerstoff gemacht und dabei Resultate erhalten, welche bis auf $^1/_{300}$ übereinstimmten.

Die sinnreiche Idee, welche dem Raoult'schen Apparate zu Grunde liegt, ist von H. Bunte*) in etwas anderer aber sehr zweckmässiger Weise verwendet worden. Die Bunte'sche Gasbürette zur qualitativen und quantitativen Untersuchung von Gasgemengen gestattet ebenfalls, dass sich die zur Absorption einzelner Gemengtheile eines Gases verwendeten Reagentien rasch und vollständig ohne Gasverlust aus derselben entfernen lassen, so dass eine fast beliebige Zahl von flüssigen Absorptionsmitteln nach einander zur Einwirkung auf eine Gasprobe gebracht werden kann. Ferner lässt sich das in der Bürette eingeschlossene Gas in einfachster Weise vor und nach jeder Absorption unter gleiche Druckverhältnisse bringen.

Die durch Fig. 1 auf Taf. V veranschaulichte Gasbürette A besteht aus einem getheilten, oben und unten durch Hähne a und b geschlossenen Glasrohr mit einem Trichteraufsatz t. Der Raum zwischen den beiden Hähnen a und b fasst etwas mehr als 110 cc und ist in Cubikcentimeter und Bruchtheile derselben getheilt. Der Theilstrich 100 befindet sich an der Stelle, wo das enge Rohr unter dem Hahn a sich erweitert; einige Centimeter über dem Hahn b ist der Nullpunkt der Theilung. Der Trichter t hat eine Marke m und fasst bis dorthin etwa 25 cc. Der untere Hahn b ist ein einfach durchbohrter Verschlusshahn, a dagegen ein Dreiweghahn, er besitzt ausser der Querbohrung noch eine zweite von der Seite herein durch die Axe laufende Bohrung, durch welche das Innere der Bürette oder der Trichter abwechselnd mit der Atmosphäre oder einem über die Spitze des Hahnes a geschobenen Kautschukschlauch in Verbindung gesetzt werden kann. Da die Bürette vorzüglich für die Untersuchung von Verbrennungsgasen oder Generatorgasen bestimmt ist, bei welchen der nicht absorbirbare Gasrückstand mindestens 60 % beträgt, so ist der untere Theil derselben, an welchem die Ablesungen gemacht werden, verengt, um die Theilstriche weiter aus einander zu rücken. Die Bürette wird durch eine an einem eisernen Stativ befestigte, federnde Klammer in verticaler Stellung gehalten.

Um Gas in die Bürette zu füllen, schiebt man einen Kautschukschlauch, welcher mit der betreffenden Gasleitung verbunden ist, über die Spitze des Hahnes a und setzt das Innere des Messrohres durch Drehung dieses Hahnes mit der axialen Bohrung desselben in Verbindung. Man saugt sodann bei geöffnetem Hahn b so lange Gas durch die Bürette, bis die vorher eingeschlossene Luft durch das zu untersuchende Gas verdrängt

*) Journal f. Gasbeleuchtung 1877, p. 447. Vom Verfasser eingesandt.

ist und schliesst die Hähne a und b. Die Spitze des Hahnes a wird durch ein Stückchen Kautschukschlauch mit Glasstopfen oder Quetschhahn geschlossen und der Trichter bis zur Marke m mit Wasser gefüllt. Um das unter beliebigem Druck eingeschlossene Gasvolum auf 100 cc und unter bekannten Druck zu bringen, drückt man mittelst eines Trichters T durch ein daran schliessendes enges Kautschukrohr in der aus der Abbildung ersichtlichen Anordnung Wasser von unten in die Bürette bis zum Nullpunkt, indem man selbstverständlich dafür Sorge trägt, dass das Kautschukrohr vor der Verbindung mit der Bürette sich vollständig mit Wasser füllt. Setzt man nun, nachdem b geschlossen, durch eine Drehung des Hahnes a das Innere der Bürette mit dem mit Wasser gefüllten Trichter in Verbindung, so entweicht ein Theil des Gases in Blasen, bis der eingeschlossene Rest unter dem Druck der Atmosphäre und einer Wassersäule von einigen Centimetern steht. Das im Trichteraufsatz t befindliche Wasser wird capillar in dem Verbindungsrohr und der Hahnbohrung festgehalten und bleibt über dem in der Bürette eingeschlossenen Gas stehen, ohne dass Wasser eindringen oder mehr Gas entweichen kann. In derselben Weise kann bei jedem beliebigen Stand der Flüssigkeit im Messgefäss das eingeschlossene Gas unter gleiche Druckverhältnisse (Atmosphärendruck und Wassersäule von einigen Centimetern) gebracht werden. Bei der üblichen Angabe der Versuchsresultate in Procenten des Gesammtvolums ist eine Correction für den Druck, der vor jeder Ablesung gleich gemacht wird, nicht nöthig.

Zur Ausführung einer absorptiometrischen Analyse muss zunächst Platz für das Absorptionsmittel in der Bürette geschafft werden. Man saugt zu diesem Zwecke mittelst der Flasche F (Fig. 2 auf Taf. V), deren längeres Rohr durch den Kautschukschlauch r mit der unteren Spitze der Bürette verbunden wird, während man den am kürzeren, gebogenen Rohr befindlichen Schlauch s in den Mund nimmt, das Wasser bis auf einen geringen Rest aus der Bürette, schliesst den Hahn b und nimmt die Flasche F ab. Das Absorptionsmittel wird in eine Porzellanschale p (Fig. 3 auf Taf. V) gegossen und die untere Spitze der Bürette unter den Flüssigkeitsspiegel getaucht. Oeffnet man nun den Hahn b, so wird das flüssige Absorptionsmittel eingesaugt. Die untere Spitze der Bürette ist so eng, dass dieselbe bis an die äusserste Grenze stets mit Flüssigkeit capillar gefüllt bleibt; es gelangt demnach mit dem Absorptionsmittel bei der beschriebenen Manipulation keine Spur von Luft in die Bürette. Nachdem der Hahn b wieder geschlossen ist,

wird zur Beschleunigung der Absorption die Bürette horizontal gelegt oder besser geschüttelt. Man fasst sie zu diesem Zweck am Trichteraufsatz, dessen Oeffnung man mit dem Ballen der Hand verschliesst, und bewegt sie in ihrer Längsrichtung heftig hin und her; jede Erwärmung durch Berührung des Messrohres mit der Hand wird dadurch vermieden.*) Um einer vollständigen Absorption des betreffenden Gemengtheiles eines Gases durch das angewendete Reagens sicher zu sein, lässt man nach dem Umschütteln in oben beschriebener Weise abermals Absorptionsflüssigkeit eintreten und wiederholt diese Manipulation, bis der Stand der Flüssigkeit im Messrohre constant bleibt. Vor der Ablesung setzt man durch Drehen des Hahnes a das Messrohr mit dem Trichter t in Verbindung; es fliesst Wasser ein, bis sich der frühere Druck wiederhergestellt hat; nöthigenfalls wird der Trichter bis zur Marke m mit Wasser aufgefüllt. Die Ablesung ergibt direct den Procentgehalt des untersuchten Gases an dem absorbirten Bestandtheil.

In der beschriebenen Weise wird je nach der Natur des zu untersuchenden Gasgemenges ein Absorptionsmittel nach dem anderen zur Anwendung gebracht. Muss vor der Anwendung eines neuen Absorptionsmittels das vorher gebrauchte entfernt werden, so geschieht dies durch Waschen mit Wasser in gleicher Weise wie es bei der Raoult'schen Gasbürette beschrieben wurde.

*) Ernst Büchner (Dingler's pol. Journ. **228**, 46) hält dieses Schütteln, wobei man die Bürette am Trichteraufsatz anfassen muss, für eine umständliche und für die Bürette gefährliche Operation. Er befestigt daher die Bürette in eine leicht drehbare (im Original abgebildete) Klemme, an welcher zwei dünne Messingstäbchen angenietet sind. Durch diese einfache Vorrichtung wird es ermöglicht, die Bürette mit Leichtigkeit und ohne Umstände in eine schaukelnde Bewegung zu versetzen, indem man die Messingstäbchen mit der Hand fasst und eine kurze Bewegung nach links oder rechts macht. Hierbei ist jedoch darauf zu achten, dass die Hähne immer die Richtung nach oben behalten, da dieselben sonst leicht durch die Bewegung etwas herausrutschen könnten, wodurch selbstverständlich die Genauigkeit der Analyse beeinträchtigt werden würde. Da bei dieser Art der Bewegung, wenn man nicht für einen geeigneten Verschluss sorgt, das Wasser aus dem Trichteraufsatz natürlich herausgeschleudert werden muss, das Aufsetzen eines Gummistopfens aber wegen der Dünne des Glases gefährlich werden könnte, so lässt der Verfasser den Aufsatz so herrichten, dass er ebenfalls durch einen Glashahn verschliessbar ist. Um den so hergerichteten Aufsatz (welcher nun seine Trichterform eingebüsst hat) mit Wasser zu füllen, hat man nur nöthig den Dreiweghahn nach oben communicirend zu stellen und ihn alsdann mit dem mit Wasser gefüllten oben am Stativ befindlichen Trichter in Verbindung zu bringen.

Eine neue und genaue Methode, Siedepunkte mit geringen antitäten Flüssigkeit zu bestimmen, hat P. T. Main*) vorgeschlagen. r vom Verfasser angewandte Apparat besteht aus einem Siederohr und iem Druckrohr. Ersteres ist ein U-förmig gebogenes, enges und dünnes asrohr; der eine Schenkel ist geschlossen und etwa 2″ lang, der andere en und etwa 18″ lang. Durch eine Trockenröhre kann das Siederohr t dem Druckrohr verbunden werden. Dieses ist ein verticales Glashr, das in ein weiteres, Wasser enthaltendes Gefäss taucht, durch dessen bung oder Senkung man den äusseren Druck vermehren oder verndern kann.

In das mit der Biegung nach unten aufgestellte Siederohr wird so l von der zu untersuchenden Flüssigkeit gebracht, dass sie den gehlossenen Schenkel ganz und den offenen zu einem kleinen Theile füllt, Luft lässt man durch geeignetes Neigen des Rohres entweichen. Alle wa absorbirten Gase werden durch Kochen ausgetrieben; nur der Dampf r Flüssigkeit füllt dann den Raum oberhalb derselben in dem gehlossenen Schenkel. Zur genauen Bestimmung des vorher annähernd kannten Siedepunktes T taucht man das Siederohr in eine höher siedende üssigkeit, deren Temperatur etwas höher ist als T, verbindet dann mit m Druckrohr und macht den Druck genau gleich 760 mm. Erniedrigt an vorsichtig die Temperatur der das Siederohr umgebenden Flüssigit und liest das in dieselbe eingesenkte Thermometer ab, sobald e Flüssigkeit in den beiden Schenkeln des Siederohres gleich hoch eht oder langsam um diese Lage oscillirt, so kann man mit nur cc Flüssigkeit den Siedepunkt bei 760 mm mit grosser Genauigkeit stimmen.

Bisher hat der Verfasser diese Methode nur auf unter 100^0 siedende örper angewandt und folgende Siedepunkte gefunden: Für Aether 34,8^0, r Chloroform 61,1^0 bis 61,2^0, für Alkohol 78,05^0, für Tetrachlorhlenstoff 76,3^0.

Die gewöhnliche Methode der Siedepunktsbestimmung gibt nach dem erfasser ungenaue Resultate, da es im allgemeinen unmöglich ist, eine ifferenz zwischen dem Druck der Atmosphäre und der Tension des ampfes zu vermeiden.

---

*) Chem. News **35,** 59 und Beiblätter zu Poggendorff's Ann. d. Phys. id Chem. **1,** 277.

Al. Handl und Richard Pribram*) empfehlen ein auf gleichen Principien beruhendes aber in der Ausführung abweichendes Verfahren zur Bestimmung des Siedepunkts. Der von den Verfassern angewandte Apparat besteht aus einem U-förmig gebogenen nicht sehr dickwandigen ungefähr 12 mm weiten Glasrohre (Fig. 37) mit einem circa 10 mm langen geschlossenen und einem ebenso langen offenen, mit der Atmosphäre communicirenden Schenkel. Das Rohr ist auf beiden Schenkeln mit einer Millimetertheilung versehen und wird bei der Beobachtung so aufgestellt, dass die gleichbezeichneten Theilstriche der beiden parallelen Schenkel in derselben Horizontalebene liegen. Der zugeschmolzene Theil wird, nachdem das ganze Rohr sorgfältig gereinigt und getrocknet worden, vorsichtig mit luftfreiem Quecksilber gefüllt, worauf man etwa 0,5 bis 1 cc der zu prüfenden Flüssigkeit über das Quecksilber aufsteigen lässt. Dies geschieht mit Hülfe eines nach Art der Quecksilberluftpumpen construirten Apparates (Fig. 38). Zwei mit kugelförmigen Erweiterungen von etwa 35 mm Durchmesser versehene Glasröhren a und b sind durch einen circa 400 mm langen Kautschukschlauch verbunden und mit einer entsprechenden Quecksilbermenge gefüllt. Die Röhre a wird durch einen Träger fixirt, b lässt sich nach Belieben heben und senken, so dass durch das obere Röhrenende von a sowohl Luft ausgetrieben als dort auch eingesaugt werden kann. Mit dem oberen Ende von a ist durch einen Kautschukschlauch eine kleine etwa 2 cc fassende Pipette c verbunden. Behufs Füllung des Beobachtungsrohres (Fig. 37) treibt man zunächst durch Hebung von b Luft aus, saugt dann die zu dem Versuch erforderliche Menge der betreffenden Flüssigkeit durch Senken von b in die Pipette, führt die letztere hierauf vorsichtig in den offenen Schenkel des Beobachtungsrohres in der Weise ein, dass ihr fein ausgezogenes und etwas gebogenes Ende gegen den geschlossenen Schenkel gekehrt erscheint und kann nun leicht durch

Fig. 37.

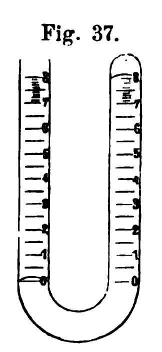
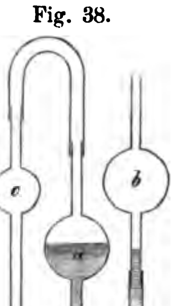


Fig. 38.



*) Carl's Repert. f. Experimental-Physik 14, 103.

Heben von b die zu dem Versuch nöthige Flüssigkeitsmenge über das Quecksilber aufsteigen lassen, ohne Substanzverlust oder Eindringen von Luftbläschen befürchten zu müssen. Ist die Füllung erfolgt, so erhöht man die Temperatur des Beobachtungsrohres so weit*), bis durch die Spannkraft der im geschlossenen Schenkel auftretenden Dämpfe das Quecksilber derart herabgedrückt wird, dass es in beiden Schenkeln nahezu in gleicher Höhe steht. Die Erwärmung wird so lange gesteigert, bis sich, bei einer constanten Temperatur, auch eine constante, nicht allzu grosse Differenz der Höhen der Quecksilberkuppen in beiden Schenkeln des Beobachtungsrohres herstellt. Ist dann die Temperatur $= t^0$, die Höhe des Quecksilbers im offenen Schenkel des Beobachtungsrohres über einem beliebigen Nullpunkte $= a$, die Höhe des Quecksilbers im geschlossenen Schenkel über demselben Nullpunkt $= i$ und der äussere Barometerstand $= b$, so ist, vorbehaltlich aller nöthigen Correctionen, die Spannkraft e des gesättigten Dampfes bei der Temperatur t gegeben durch die Gleichung: $e = b + a - i$.

Wenn man nun darauf verzichtet gerade die bestimmte Spannkraft $e = 760$ mm zu erreichen, so kann man leicht mehrere wenig von einander verschiedene constante Temperaturen herstellen und die ihnen entsprechenden Spannungen beobachten, woraus sich dann auf graphischem

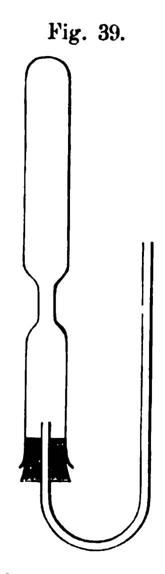
*) Zur Erwärmung des Beobachtungsrohres kann man bei Temperaturen bis zu 100° ein Wasserbad, bei höheren ein Oelbad verwenden; selbstverständlich muss der offene Schenkel dann so lang sein, dass er über das Niveau des Bades herausragt. Für alle Fälle verwendbar ist ein geeignet construirtes Luftbad, in welches das Beobachtungsrohr ganz eingesetzt wird. Die Verfasser benutzen einen doppelwandigen, durchaus hart gelötheten Kupferkasten von der Form der gewöhnlichen Trockenschränke. Die eine Seite ist durch eine einfache, gut passende, mit einer eingesetzten Glasplatte versehene Thür verschliessbar; der Zwischenraum der doppelten Wände wird mit Oel gefüllt. Im inneren Raum dieses Kastens, welcher einen Würfel von ungefähr 16 cm Kantenlänge darstellt, steht auf Metallfüssen ein anderer aus 5 einfachen Kupferwänden und einer Glastafel gebildeter Würfel von 14 cm Kantenlänge, so dass sich also zwischen diesem und dem äusseren Kasten auf allen Seiten ein mit Luft erfüllter Zwischenraum von 1 cm befindet. Das gefüllte Beobachtungsrohr wird im inneren Würfel durch ein einfaches Drahtgestell in verticaler Stellung erhalten. Durch eine Tubulatur führt man von oben her ein empfindliches Thermometer in der unmittelbarsten Nähe des Beobachtungsrohres ein oder verwendet ein mit einem eingeschmolzenen Thermometer versehenes Beobachtungsrohr. Beobachtet man durch ein in eine Tubulatur des äusseren Kastens eingesetztes zweites Thermometer die Temperatur des Oeles, so lässt sich leicht die Temperatur im Inneren des Kastens längere Zeit bis auf 0,1° constant erhalten.

Wege oder auch durch Rechnung der Gang der Spannkräfte der gesättigten Dämpfe in der Nähe des normalen Siedepunktes construiren und der letztere selbst ermitteln lässt.

Um ein vollkommen genaues Resultat zu erhalten, muss an den beobachteten Grössen noch die wegen der Ausdehnung des Glases und des Quecksilbers erforderliche Correctur angebracht werden. Bezeichnet man mit α den mittleren Ausdehnungscoëfficienten des Quecksilbers, mit β jenen des Glases, mit t die beobachtete Temperatur der Dämpfe, mit a und i wie bereits früher die Ablesungen der Quecksilberhöhe in beiden Schenkeln, so ist in der Formel $e = b + a - i$ für $(a - i)$ der corrigirte Werth $(a - i)\ [1 - (\alpha - \beta)\, t]$ zu setzen, welcher übrigens auch bei hohen Temperaturen und grossen Niveaudifferenzen von dem uncorrigirten kaum um mehr als 1 mm verschieden ist.

Zum Aufsammeln der in Quellen frei aufsteigenden Gase benutzt E. Ludwig*) mit grossem Vortheile das von Bunsen (Gasometrische Methoden 1. und 2. Aufl., p. 2) empfohlene Verfahren mit einer Abänderung, durch welche das Zuschmelzen der Röhren wesentlich erleichtert wird. Die Sammelröhren fertigt er aus Röhren von leicht schmelzbarem Thüringer Glase, die eine Wandstärke von ungefähr 1,5 bis 2 mm und einen inneren Durchmesser von 10—12 mm besitzen. Die Füllung geschieht in derselben Weise wie dies Bunsen l. c. beschreibt. Wenn das Gas die Röhre bereits bis unter die Verengung erfüllt, wird Trichter und Stöpsel unter dem Niveau des Quellbassins herausgezogen und ein Kautschukstöpsel eingeführt, in dessen Bohrung ein zweischenkliges Glasrohr steckt, das mit dem Wasser der Quelle gefüllt wurde. In diesem Zustande, welchen Figur 39 zeigt, kann das Rohr aus der Quelle entfernt und über der Flamme einer Weingeistlampe mit Leichtigkeit zugeschmolzen werden; es ist empfehlenswerth, die Lampe mit einem dichten Dochte von geringem Durchmesser zu versehen, damit die Flamme keine zu grosse Ausdehnung erlange und nur ein kurzer Theil der Röhrenverengerung erhitzt werde. Da die drückende

Fig. 39.



*) E. Ludwig, chemische Analyse der Darkauer jodhaltigen Salzsoole. Mineralogische Mittheilungen gesammelt von G. Tschermak. 1876, Heft II. Vom Verfasser eingesandt.

Wassersäule in dem zweischenkligen Rohre nur einige Millimeter beträgt, wenn die Dimensionen gut gewählt sind, so ist das Aufblasen der Röhre beim Zuschmelzen nicht zu befürchten, kann aber besonders dann nie vorkommen, wenn man beim Ausziehen der Sammelröhre dafür gesorgt hat, dass die verengte Stelle dickwandig genug blieb. Verfasser hat schon zahlreiche Röhren auf diese Weise gefüllt und zugeschmolzen und das Verfahren wiederholt demonstrirt; niemals ist ihm die Operation des Zuschmelzens misslungen. Die ausgezogene Röhre wird, wie es die Fig. 40 versinnlicht, mit ihrem dünnen Ende in einen durchbohrten Kork gesteckt, dessen Bohrung oben noch durch ein cylindrisches Stück Kork verschlossen ist, das nicht ganz bis zur Röhrenspitze reicht; auf diese Weise geschützt, lassen sich dann die Röhren ohne Gefahr transportiren.

Fig. 40.

Die Anwendung von Aluminiumblech als Unterlage bei Versuchen mit dem Löthrohr. An Stelle der Holzkohlen verwendet man auf Vorschlag von Foster und Fletcher in England nicht selten Stücke unglasirten Porzellans von der Grösse und Form der sonst gebräuchlichen Holzkohlenstücke. Am Ende haben diese Porzellantafeln Höhlungen, in welche man zunächst ein kleines Stückchen Holzkohle und dann darauf die zu untersuchende Substanz bringt. Die Oberfläche des Porzellans wird in der Lampe geschwärzt und nimmt dann die Beschläge ebenso gut auf als Holzkohle.

An Stelle dieser Porzellanhalter hat W. A. Ross in seinen Abhandlungen über Löthrohranalyse*) Unterlagen von Aluminiumblech in Vorschlag gebracht. Die Stücke von Aluminiumblech werden an einem Ende rechtwinklig umgebogen. Auf den so gebildeten Rand legt man ein kleines Stückchen Holzkohle und darauf die zu untersuchende Substanz; auf dem verticalen, grösseren Theil des Bleches setzen sich die Beschläge ab. Das Ganze wird mit einer Pincette gehalten oder in ein geeignetes Gestell eingespannt.

W. M. Hutchings**), welcher sich dieser Aluminiumunterlagen seit einiger Zeit bedient, empfiehlt dieselben sehr.

*) Chem. News **27**, 67 ff.
) Chem. News **36, 208 ff.

Ueber die Bestimmung des specifischen Gewichtes von Flüssigkeiten. B. Hirsch*) hat die gebräuchlichsten Apparate zur Ermittelung des specifischen Gewichtes von Flüssigkeiten, nämlich Pyknometer, Scalenaräometer, Mohr'sche Wage (sowohl in der von Mohr ursprünglich als auch in der später von Westphal empfohlenen Form)**) und das sogenannte Wittstock'sche Gewichts-Aräometer einer vergleichenden Prüfung unterworfen, deren Resultat er in folgenden Sätzen zusammenfasst.

«Die Empfindlichkeit kann bei allen genannten Instrumenten eine ziemlich gleich grosse sein, ist aber in der Regel bei den Scalen-Aräometern geringer als bei den übrigen und bei den Pyknometern von dem Besitz kostspieliger Wägevorrichtungen abhängig. Die Genauigkeit erfordert in allen Fällen eine sehr sorgfältige Arbeit; zu controliren ist dieselbe sehr leicht bei den Wittstock'schen Aräometern, schwieriger bei den Pyknometern, noch schwieriger bei den Mohr'schen Wagen, und nur ganz ungenügend bei den Scalenaräometern. Die Zeit zur Ausführung einer Bestimmung ist am kürzesten bei den Scalenaräometern, demnächst bei den Wittstock'schen, darauf bei den Mohr'schen Wagen, am längsten bei den Pyknometern. Die Reinigung und das Trocknen der gebrauchten Instrumente ist sehr rasch und vollständig bei den Scalen- und den Wittstock'schen Aräometern, schwieriger bei der Mohr'schen Wage zu bewirken; eine verhältnissmässig sehr lange Zeit erfordert das Austrocknen der Pyknometer, und ihre Reinigung bietet aussergewöhnliche Schwierigkeiten, falls sie sich nicht durch die gewöhnlichen Lösungsmittel herbeiführen lässt. Die Prüfung ist nach allen Richtungen sehr leicht, rasch und zuverlässig bei den Wittstock'schen Aräometern und auch bei den Pyknometern zu bewirken; sie erfordert einen grossen Zeitaufwand und zum Theil besondere Vorrichtungen bei der Mohr'schen Wage, und ist bei den Scalenaräometern nur höchst mühsam durch zahlreiche Experimente mit Flüssigkeiten herbeizuführen, deren specifisches Gewicht erst wieder mit Hülfe anderer Instrumente bestimmt sein muss. — Beschädigungen, die sich der Wahrnehmung leicht entziehen, können — wenn man von den bei normalem Gebrauch immer nur höchst geringen Aenderungen der Gewichte absieht — fast

*) Arch. Pharm. [N. F.] 6, 107.

**) Diese Zeitschrift 9, 233.

nur, aber hier ziemlich leicht, bei der Mohr'schen Wage vorkommen. Ersatz verloren gegangener Theile ist leicht bei Scalenaräometern und Pyknometern, schon schwieriger bei Wittstock'schen, am schwierigsten wohl bei Mohr'schen Instrumenten. Benutzbar sind die Pyknometer für Flüssigkeiten jeder Art, von den leichtesten bis zu den schwersten, die Mohr'schen Wagen von den leichtesten Flüssigkeiten an bis zu denen von etwa 1,900—2,000 specifischem Gewicht, die Scalen- und die Wittstock'schen Aräometer in der Regel nur für Flüssigkeiten von 0,700 bis 1,850 oder 1,900, allenfalls 2,000 specifischem Gewicht. Das Material des Instrumentes oder einzelner Theile desselben kann am leichtesten angegriffen werden bei der Mohr'schen Wage, am wenigsten bei den Scalenaräometern, und entsprechend verhält es sich mit der Dauerhaftigkeit; die Construction ist am complicirtesten bei der Mohr'schen Wage. Die erforderliche Flüssigkeitsmenge ist am kleinsten bei den Pyknometern, demnächst folgen die Mohr'schen Wagen, darauf die Wittstock'schen und die Scalenaräometer. Der Preis der Pyknometer an sich ist unerheblich, ihre Anwendung erfordert aber den gleichzeitigen Besitz einer genauen Wage nebst Gewichten; der Preis der Scalenaräometer richtet sich nach ihrer Anzahl, ist aber in der Regel ansehnlich niedriger als der der übrigen genannten Instrumente, welcher keine erheblichen Verschiedenheiten zeigt.»

Danach gibt der Verfasser den Wittstock'schen Gewichts-Aräometern vor den anderen genannten Instrumenten den Vorzug. Da aber auch sie noch mancher Verbesserung bedürftig und fähig sind, so hat sich Hirsch bemüht, verbesserte Instrumente dieser Art zu construiren und es ist schliesslich die Herstellung eines Instrumentes gegelungen, welches er als Normalaräometer nach allen Richtungen hin empfehlen zu dürfen glaubt. Dasselbe besteht aus drei Glasspindeln, einem Gewichtssatz nebst Pincette, einem Thermometer und einem Glascylinder, eingepasst in ein geeignetes solides Etui. Die Glasspindeln gestatten die Bestimmung der specifischen Gewichte von 0,650—2,000 und etwas darüber, etwa bis 2,200 oder 2,300. Die leichteste Spindel ist benutzbar für Flüssigkeiten von 0,650—1,000 und etwas darüber, etwa bis 1,100; die mittlere Spindel dient für Flüssigkeiten von 1,000—1,400 und etwas darüber, mindestens bis 1,500; die schwerste für solche von 1,400 an aufwärts. Demgemäss beträgt das absolute Gewicht der leichtesten Spindel 650, das der mittleren 1000, das der

schwersten 1400 Gewichtseinheiten, und es sinkt die mit 350 Gewichtseinheiten belastete leichteste und die unbelastete mittlere Spindel in destillirtem Wasser von 15° C., die unbelastete schwerste Spindel in einer Flüssigkeit von 1,400 specifischem Gewicht bei derselben Temperatur genau bis zur Marke ein. Die aus Fig. 4 auf Taf. V ersichtliche Form der Spindeln ist etwas minder schlank und nach unten hin langsamer und weniger verjüngt als die der Wittstock'schen. Sie werden dadurch haltbarer, erfordern verhältnissmässig weniger Flüssigkeit, und der Uebergang des Körpers in die Quecksilberkugel ist ein ganz allmählicher und bildet einen sehr stumpfen Winkel, der zum Ansetzen von Unreinigkeit oder Feuchtigkeit keinen Anlass bietet. Ein in den Hals eingekittetes oder mit dem Hals und Teller durch Zusammenschmelzen verbundenes Emailstäbchen trägt, wie bei den Wittstock'schen Spindeln die Marke, bis zu welcher bei den Bestimmungen, eventuell unter Auflegen von Gewichten auf den Teller, die Spindel eingesenkt werden muss.

Die Gewichte bestehen aus Einsatzgewichten von Messing mit den Abstufungen 200, 100, 50 und aus Blechgewichten von Neusilber oder besser Platin mit den Abstufungen 20, 10, 5, 2, 1, 0,5 nach Gewichtseinheiten; diese Theilung schliesst sich also ganz dem decadischen System an, und die Summe der Gewichte ist mehr als ausreichend, um die leichteste Spindel damit abtariren zu können, Umstände, die bei den Wittstock'schen Instrumenten nicht beachtet waren. Die Gewichtseinheit beträgt 4 cg.

Das Volumen des Thermometers ist merklich geringer als das der Spindeln, sodass nicht, wie sonst so häufig, das Gefäss überläuft, wenn man statt der Spindel das Thermometer einbringt und bis zum Boden sinken lässt. Das Quecksilbergefäss des Thermometers hat eine etwas flache, dosenförmige Gestalt, damit sich die in dem zugehörigen Glasgefässe befindlichen Flüssigkeiten durch Auf- und Abbewegen des Thermometers leicht mischen lassen.

Das als Glascylinder bezeichnete, zur Aufnahme der zu wägenden Flüssigkeit dienende Gefäss besitzt nicht eine cylindrische oder walzenförmige Gestalt, sondern die Form eines abgestumpften Kegels, der sich nach unten hin verjüngt, in einen halbkugelförmigen Boden ausläuft und mit einem soliden Glasfuss versehen ist. Seine lichte Weite beträgt oben etwa $3^3/_4$, unten etwa $2^1/_2$, seine lichte Höhe etwa 20 cm. Die Wände haben gegen 3 mm Glasstärke, der Rand ist oben sorgfältig abgeschliffen. Zwei Horizontallinien bezeichnen die Grenzen,

bis zu denen das Gefäss mindestens gefüllt werden muss oder höchstens gefüllt werden darf, damit nach Einsenken der Spindel es weder an Flüssigkeit fehle, noch ein Theil derselben überlaufe.

Das Arbeiten mit dem Hirsch'schen Normalaräometer ist dem mit dem Wittstock'schen Aräometer analog; dasselbe gilt hinsichtlich der Prüfung des Instrumentes, welche mit Rücksicht auf das abweichende absolute Gewicht der Spindeln vorzunehmen ist.

Die Leistungsfähigkeit, beziehungsweise die Empfindlichkeit des neuen Instrumentes wurde an Flüssigkeiten von verschiedener Dichtigkeit und verschiedener Beweglichkeit oder verschiedenem Flüssigkeitsgrade geprüft, wobei sich beispielsweise Folgendes herausstellte:

$^1/_{10}$ Gewichtseinheit bewirkte bei Aether noch nahezu $1^1/_2$, bei Spiritus 1 mm Ausschlag, wie mit Gewichten dieser Grösse direct nachgewiesen wurde. Aber auch bei den minder empfindlichen Flüssigkeiten, wie Eisenchlorid und Schwefelsäure, bringt $^1/_4$ Gewichtseinheit noch einen merklichen Ausschlag, etwa $^1/_2$ mm betragend, hervor. Je weniger beweglich eine Flüssigkeit ist, desto mehr Zeit wird natürlich bis zur richtigen Einstellung vergehen; für Glycerin von 1,230 beträgt sie z. B. 2—3 Minuten.

Man sieht hieraus, dass die Empfindlichkeit des Instrumentes so gross ist, als nur irgend erforderlich und wünschenswerth. Die Genauigkeit ergibt sich aus der freilich für ein richtiges Instrument selbstverständlichen Thatsache, dass eine Flüssigkeit von etwa 1,1 und von etwa 1,5 specifischem Gewicht bei der Wägung bis zur vierten Decimale einschliesslich ganz genau dasselbe Resultat liefert, wenn man dazu abwechselnd die leichteste und die mittlere, resp. die mittlere und die schwerste Spindel verwendet.

Bei unvorsichtigem Auflegen der Gewichte kommt es vor, dass die Spindel untersinkt und dass Gewichte in die Flüssigkeit fallen. Um dies zu verhindern, kann man ein kreisförmiges mit einem Loch in der Mitte und einem seitlichen Ausschnitt versehenes Plättchen von Glas oder Hartgummi auf die Oeffnung des Glascylinders legen.*)

C. Schneider**), welcher das Hirsch'sche Normalaräometer im Vergleich mit anderen Aräometern, insbesondere auch solchen nach

*) Herr W. Zorn in Berlin fertigt das Hirsch'sche Normalaräometer an. Preis für den vollständigen Apparat mit eingekitteten Emailstäbchen 42, mit verschmolzenen Emailstäbchen 50 Mark.

**) Arch. Pharm. [N. F.] 7, 38.

Nicholson'schem Princip, geprüft hat, ist zu der Ueberzeugung gelangt, dass dem Hirsch'schen Normalaräometer der erste Platz unter allen bis jetzt existirenden Instrumenten zur Bestimmung des specifischen Gewichtes von Flüssigkeiten einzuräumen ist. G. Westphal*) dagegen und E. Reichardt**) sprechen sich dahin aus, dass die Mohr'sche resp. Westphal'sche Wage dem Hirsch'schen Normalaräometer gleichzustellen sei.

Hirsch hat in der Originalabhandlung sein neues Normalaräometer namentlich auch zur Anwendung bei Apothekenrevisionen empfohlen und auf die Vorzüge desselben für diesen speciellen Zweck hingewiesen. H. Werner***), welcher mit Hirsch nicht in allen Punkten einverstanden ist, hebt dem gegenüber die Vortheile der Mohr'schen resp. Westphal'schen Wage hervor. Hirsch†) tritt den Behauptungen Werner's in einer Erwiderung entgegen. Hier kann auf die Besprechungen dieser speciellen Anwendung von Apparaten zur Bestimmung des specifischen Gewichtes nicht näher eingegangen werden.

Eine Verbesserung der Wagen zur Bestimmung des specifischen Gewichtes von Flüssigkeiten, der sogenannten Mohr'schen Wagen, hat L. Reimann††) angegeben und sich patentiren lassen (D. P. 791, v. 21. Sept. 1877). Dieselbe besteht darin, dass am unteren Ende des Thermometers noch ein massiver Cylinder angeblasen ist. Durch Abschleifen desselben werden das Volum und das Gewicht des Thermometers so justirt, dass durch jenes genau 5 g Wasser verdrängt werden und dieses unter 10 g beträgt. Durch ein am anderen Ende des Aufhänge-Platindrahtes angebrachtes Metallstück wird das Gewicht genau auf 10 g gebracht. Man hat so eine bestimmte Normalgrösse des Thermometers, das nach dem Zerbrechen ohne weiteres wieder ersetzt werden kann, ohne dass, wie dies bisher nöthig war, der ganze Apparat neu justirt zu werden brauchte.

Correctionsgewichte zur bequemen Bestimmung des auf den luftleeren Raum bezogenen Gewichtes hat sich Alfred Th. H. Verbeck†††) in Löbtau-Dresden für das deutsche Reich patentiren lassen.

Von zwei gleichschweren (beispielsweise 200 g wiegenden) Metallkörpern ist der eine hohl und um eine bestimmte Raumeinheit z. B. 1 l

*) Arch. Pharm. [N. F.] **7**, 332. **) Arch. Pharm. [N. F.] **7**, 338.
***) Arch. Pharm. [N. F.] **7**, 137. †) Arch. Pharm. [N. F.] **8**, 16.
††) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **11**, 683.
†††) Dingler's polyt. Journ. **227**, 400. Vom Verfasser eingesandt.

össer als der andere massive. Dieselben haben die Form abgestumpfter egel und werden von Messing hergestellt und vergoldet. Um dem hohlen ewichte eine grössere Widerstandsfähigkeit zu geben ist in der Axe esselben ein röhrenförmiger Stab angebracht, in welchen man bei der ustirung je nach Bedürfniss Aluminium oder Blei einbringen kann.

Statt der Berechnung des Gewichtes der verdrängten Luft mit Zuülfenahme von Barometer und Thermometer bei genauen Gewichtsbestimmungen erhält man diese Grösse rascher mittelst der Verbeck'schen orrectionsgewichte, da die Gewichtsdifferenz derselben das jeweilige ewicht von 1 l Luft im Augenblick der Vergleichung angibt.

Fig. 41.

Zur Reinigung von Flaschen, kleinen Bechergläsern, überhaupt solchen Glasgefässen, in welche man die Finger nicht einzuführen vermag, bedient sich P. Townsend Austen*) mit Vortheil des durch Fig. 41 veranschaulichten kleinen Instrumentes aus Draht, das in ähnlicher Form (mit längeren Klammern) zum Herausziehen von Korkstöpseln, welche in enghalsige Flaschen gefallen sind, schon längere Zeit üblich ist. Ein zwischen die Klammern eingepresster Papierbausch oder ein Zeugstück erweist sich als ein sehr wirksames Reinigungsmittel. Zur Reinigung von Kolben und Flaschen kann man dem Stiel verschiedene Biegungen geben.

Ueber die Quellen des Ammoniaks im destillirten Wasser hat E. Brücke**) Untersuchungen angestellt. Seit Schönbein's Arbeiten pflegt man den atmosphärischen Stickstoff als eine schwer vermeidliche Quelle des im destillirten Wasser vorkommenden Ammoniaks anzusehen. Die beträchtlichen Mengen von Ammoniak, welche man nicht selten im destillirten Wasser findet, stammen indess nach dem Verfasser nicht vom atmosphärischen Stickstoff her, sondern von im Wasser enthalten gewesenem Ammoniak oder von solchem, das während der Destillation durch Zersetzung organischer Substanzen darin gebildet wurde. Beide Fälle sind nicht ganz gleichwerthig für die Praxis. Das im Wasser ursprünglich als solches vorhandene Ammoniak geht gleich anfangs über. Man kann also bei Wassern, die nur Ammoiak als solches enthalten, auch ohne Zusatz von Weinsäure vor dem

*) Chem. News 36, 55.
**) Polyt. Notizbl. 31, 1.

Destilliren ein nahezu reines Product gewinnen, wenn man nur den letzten Theil des Destillates benutzt. Verfasser hat sich davon an zwei verschiedenen Brunnenwassern überzeugt. Anders verhält es sich mit dem Ammoniak, welches sich erst während der Destillation bildet. Wenn man dem Brunnenwasser Hühnereiweiss zugesetzt hatte, ging bei der Destillation zuerst Ammoniak mit wenig Schwefelammonium, dann viel Schwefelammonium und dann fort und fort Ammoniak ohne Schwefelammonium über. Dasselbe geschah, wenn man destillirtes Wasser destillirte, dem man ganz frisches, sich mit Nessler'schem Reagens nicht direct färbendes Hühnereiweiss*) zugesetzt hatte.

Reinigung des Wasserstoffgases zu analytischen Zwecken. Das aus käuflichem Zink und käuflicher Schwefelsäure dargestellte Wasserstoffgas kann bekanntlich mit den Wasserstoffverbindungen des Schwefels, Phosphors, Arsens, Kohlenstoffes und zuweilen auch des Antimons verunreinigt sein, man pflegt dasselbe deshalb vor der Verwendung zu analytischen Zwecken nach Berzelius' Vorschlag mittelst einer Lösung von Quecksilberchlorid oder salpetersaurem Silberoxyd und mittelst Kalilauge zu reinigen.

Eugen Schobig**) hat auf Kämmerer's Veranlassung Versuche darüber angestellt, ob sich nicht das übermangansaure Kali seiner kräftigen Oxydationswirkung wegen zweckmässig zur Zersetzung der obengenannten Verunreinigungen resp. zur Reinigung des Wasserstoffgases anwenden lasse. Er liess Wasserstoffgas, welches er mit einem der genannten Gase absichtlich verunreinigt hatte, durch Waschflaschen streichen, die eine gesättigte Lösung von übermangansaurem Kali und eine passende Menge von Bimssteinstücken zur Zertheilung der Gasblasen enthielten, und untersuchte dann, ob hierdurch eine Reinigung des Wasserstoffgases bewirkt worden war, sowie welches die Producte der Einwirkung des übermangansauren Kalis auf das betreffende verunreinigende Gas waren. Die Versuche wurden für jede Gasart mit saurer, mit neutraler und mit alkalischer Chamäleonlösung ausgeführt, jeder Versuch dauerte eine Stunde. Die Versuche mit alkalischer Chamäleonlösung lieferten durchweg (mit Ausnahme des Schwefelwasserstoffes) minder befriedigende Resultate als die mit saurer und neutraler, weshalb derselben nicht weiter Erwähnung

---

*) Nach längerem Stehen mit Nessler'schem Reagens färbt sich jedes Eiweiss gelb, weil es durch das Kali des Reagens' eine theilweise Zersetzung erleidet.

**) Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 14, 289 ff.

gethan wird. Zur Entwickelung des Wasserstoffes dienten Zinkgranalien, welche aus den dünnsten Zinkblechen des Handels dargestellt waren, und reine Salzsäure.

Arsenwasserstoff*) wurde durch eine neutrale oder mit Schwefelsäure angesäuerte Chamäleonlösung vollständig zersetzt. Eine einzige Waschflasche genügte um bei mässig starker Entwickelung ein völlig arsenfreies Wasserstoffgas zu erhalten, so dass nach mehr als einstündigem Passiren desselben durch Silbernitratlösung in dieser durch Ammoniak kein Niederschlag von arsenigsaurem Silberoxyd und beim Durchleiten durch eine glühende Röhre keine Spur eines Arsenspiegels entstand. In der Waschflüssigkeit fand sich Arsensäure, keine arsenige Säure.

Bei Antimonwasserstoff wurden gleich günstige Resultate erhalten. In der Waschflüssigkeit fand sich das Antimon als Oxyd und Säure.

Die Zerstörung des Phosphorwasserstoffes wurde bei mässig starker Entwickelung durch eine mit saurer oder neutraler Chamäleonlösung beschickte Waschflasche vollständig bewirkt. Der Phosphor fand sich in der Waschflüssigkeit in Form von Phosphorsäure.

Mit Kohlenwasserstoffen verunreinigtes Wasserstoffgas (aus Eisen und verdünnter Schwefelsäure oder aus Zinkgranalien, Eisen und Salzsäure dargestellt), welches beim Durchleiten durch eine mit Porzellanstücken gefüllte und zum Glühen erhitzte Glasröhre eine starke Abscheidung von Kohle lieferte, wurde durch neutrale Chamäleonlösung völlig gereinigt, so dass der Geruch nach Kohlenwasserstoffen völlig verschwand und das Gas beim Durchleiten durch eine mit Porzellanstücken gefüllte glühende Röhre keine Spur von Kohlenstoff mehr abschied. Bei mässig starker Entwicklung genügte eine Waschflasche mit 10 cm hoher Schicht von Chamäleonlösung vollständig, um den Geruch der beigemengten Kohlenwasserstoffe zum Verschwinden zu bringen; erst bei heftiger Entwickelung trat dieser, auch nachdem das Gas mehrere Flaschen mit übermangansaurem Kali passirt hatte, auf.

Bei nicht zu raschem Gange schied auch Leuchtgas nach dem Waschen mit Chamäleonlösung in einer glühenden Röhre keinen Kohlenstoff mehr ab. Der Kohlenstoff der Kohlenwasserstoffe wurde zu Kohlen-

*) Eine Verunreinigung des Wasserstoffes durch Arsenwasserstoff wirkt besonders schädlich auf Platindeckel ein; ausserdem kann von manchen der durch Reduction erhaltenen Metalle, wie Eisen, Kobalt, Nickel, Silber, beim Glühen Arsen daraus aufgenommen und nicht oder nicht vollständig entfernt werden.

säure oxydirt, was mittelst einer Kalkwasser enthaltenden Waschflasche nachgewiesen wurde.

Schwefelwasserstoff konnte nur durch eine mit viel Natronlauge versetzte Chamäleonlösung, nicht oder nur unvollkommen durch eine angesäuerte oder neutrale entfernt werden. Die Hauptwirkung ist also in diesem Falle der Natronlauge zuzuschreiben.

Ein mit Arsen-, Antimon- und Phosphorwasserstoff zugleich stark verunreinigtes Wasserstoffgas konnte durch eine Waschflasche mit einer 10 cm hohen Schicht Chamäleonlösung und eine darauffolgende Waschflasche mit Natronlauge, zur Entfernung der aus den Kohlenwasserstoffen gebildeten Kohlensäure, vollständig gereinigt werden.

Dieselbe Waschvorrichtung genügte zur völligen Reinigung eines mit Schwefelwasserstoff, Kohlenwasserstoffen und Phosphorwasserstoff gemengten Wasserstoffgases.

Auf Grund der erhaltenen Resultate empfiehlt Schobig die Anwendung der Chamäleonlösung zur Reinigung des Wasserstoffgases. Am zweckmässigsten bedient man sich erst einer Waschflasche mit angesäuerter Chamäleonlösung, dann einer solchen mit Natronlauge und endlich zur Trocknung des Gases einer mit Schwefelsäure beschickten.

Da der Verfasser beobachtete, dass reiner Wasserstoff übermangansaures Kali grün färbte, also zu mangansaurem Kali reducirte, so stellte er auch Versuche über die Einwirkung des Chamäleons auf reinen Wasserstoff an, indem er drei gleich weite, calibrirte Röhren mit saurer, neutraler und alkalischer Chamäleonlösung füllte, gleiche Volumina reinen Wasserstoffgases zutreten liess und während längerer Zeit täglich beobachtete. Dabei ergab sich eine fortwährende Verminderung des Wasserstoffes in den drei Röhren bis zum völligen Verschwinden; die Oxydation durch neutrale Lösung schritt ungleich rascher vor als die durch saure oder alkalische.

Schliesslich stellte Schobig auch noch Versuche darüber an, ob reiner Wasserstoff auf Silberlösung reducirend wirke oder nicht. Zu diesem Zwecke wurde ganz reine Silberlösung in ein Kölbchen mit doppelt durchbohrtem Korke gebracht und das Einleitungsrohr sowohl als auch das zweite Rohr, aus welchem der Wasserstoff austrat, mit Pfropfen von sorgfältig gereinigter Baumwolle verschlossen, um eine etwaige Verunreinigung der Silberlösung durch Staub zu verhüten. Die Versuche wurden unter Vermeidung des Tageslichtes im Dunkeln angestellt. Es fand sich, dass Wasserstoff das Silbernitrat reducirt. Waren die Silber-

lösungen verdünnt, so schied sich das Silber als sehr feines Pulver ab, in concentrirten Lösungen dagegen bildete sich ein schöner Silberspiegel.

Eug. Varenne und Em. Hebré*) halten die Anwendung der Chamäleonlösung, wenn es sich um die Reinigung grösserer Mengen von Wasserstoffgas handelt, für zu kostspielig und empfehlen statt derselben eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von saurem chromsaurem Kali (auf 1 l Wasser 100 g saures chromsaures Kali und 50 g concentrirte Schwefelsäure.)

Ein mit den Wasserstoffverbindungen des Arsens, Schwefels, Antimons, Kohlenstoffes und Siliciums stark verunreinigtes Wasserstoffgas wurde völlig gereinigt, als man es durch eine 20 cm hohe Schicht der oben genannten Lösung und dann durch Kalilauge leitete. Auch Leuchtgas wurde durch die saure Kaliumbichromatlösung ebenso wie durch Chamäleonlösung seines Kohlenstoffes beraubt.

Anwendung des Barythydrates zur Absorption der Kohlensäure. Schon vor längerer Zeit hat U. Kreusler**) das Barythydrat als Absorptionsmittel für Kohlensäure, besonders bei Elementaranalysen, vorgeschlagen. Er stellte es dar durch Mischen einer heissen Chlorbaryumlösung mit der entsprechenden Menge Natronlauge von bekanntem Gehalt und Erhitzen der erhaltenen Krystalle in einer Porzellanschale bis zum Festwerden.

Peter Claesson***), welcher das Barythydrat zu dem genannten Zwecke neuerdings empfiehlt, glaubt, dasselbe sei wohl deshalb nicht allgemeiner in Gebrauch gekommen, weil Kreusler's Methode Barythydrat darzustellen nicht immer ein vorzügliches Präparat liefere. Es könne namentlich leicht vorkommen, dass die Erhitzung zu kräftig gewesen und dann sei die Absorptionsfähigkeit nur unbedeutend. Nach des Verfassers Erfahrungen muss festes Barythydrat, welches gut Kohlensäure absorbiren soll, eine genügende Porosität haben und nicht zu wenig Wasser enthalten. Er räth das Barythydrat gelinde zu erhitzen, bis eine ganz trockne Masse daraus geworden ist †), dann in bohnengrosse Stücke zu zerschlagen, auf Filtrirpapier zu legen und jedes Stück mit so viel Wasser (ungefähr 2—4 Tropfen) zu befeuchten, bis das Fliesspapier

*) Bull. soc. chim. de Paris **28**, 523.

) Diese Zeitschrift **5, 216.

***) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **9**, 174.

†) Es ist nicht gut, wenn man so kräftig erhitzt, dass die Masse von neuem zu schmelzen anfängt, weil sie dann sehr hart wird.

unten eben durchnässt ist. Die in solcher Weise erhaltenen Stücke sollen sich durch eine vorzügliche Absorptionsfähigkeit für Kohlensäure auszeichnen; sie werden ganz locker in beliebig geformte Absorptionsröhren eingelegt, welche übrigens nicht zu eng sein dürfen, weil das Barythydrat bei der Kohlensäureabsorption in ein feines Pulver zerfällt, welches die Röhren leicht verstopfen kann.

Da bei der Absorption der Kohlensäure das Wasser des Barythydrates frei wird, so muss — wie schon Kreusler hervorgehoben hat — an beiden Enden der Absorptionsröhren eine nicht zu kleine Schicht von Chlorcalcium angebracht werden.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Fresenius.

Zur Trennung von Cäsium und Rubidium. Gelegentlich der Untersuchung des an Cäsium und Rubidium sehr reichen Alauns von Vulcano hat A. Cossa*) Versuche über die Trennung von Cäsium und Rubidium gemacht. Nach der Methode von Stolba**) (mit Zinnchlorid in salzsaurer Lösung) erhielt er keine irgend genügenden Resultate. Besser gelang ihm die Trennung nach R. Godeffroy's***) Verfahren, durch Fällen der salzsauren Lösung der gemengten Alaune mit einer salzsauren Lösung von Antimonchlorür. Das Antimoncäsiumchlorür scheidet sich fast vollständig aus, während das entsprechende Rubidiumdoppelsalz in Lösung bleibt.

Ueber das specifische Gewicht wässeriger Ammoniaklösungen hat O. Wachsmuth†) neuerdings Untersuchungen ausgeführt, da er gelegentlich einer Unregelmässigkeit im Gange einer Ammoniak-Eismaschine gesehen hatte, dass die gebräuchlichen Tabellen über den Ammongehalt des Salmiakgeistes von verschiedener Concentration in deutschen und französischen Werken nicht übereinstimmen.

---

*) Acad. dei Lincei [s. 3] vol. 2 und Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **11**, 811.

) Diese Zeitschrift **12, 440.

***) Diese Zeitschrift **18**, 170.

†) Arch. Pharm. [N. F.] **5**, 510.

Zunächst wurde eine möglichst concentrirte wässerige Ammoniakflüssigkeit hergestellt. Das Absorptionswasser wurde mit Eis auf etwa 0° erhalten und die Einwirkung fortgesetzt, bis ungefähr alles Ammoniakgas unverschluckt durch die Flüssigkeit strich. Das Volumen der Flüssigkeit war dabei von 100 cc auf 203 cc gestiegen, das erhaltene Product hatte bei 0° ein specifisches Gewicht von 0,866. Der Ammoniakgehalt wurde durch Uebersättigen mit Salzsäure, Eindampfen zur Trockne und Wägen des bei 120° getrockneten Rückstandes bestimmt, er betrug 47,55 %. Ein Gramm Wasser hatte also 0,906 g = 1193 cc Ammoniak aufgenommen.

Aus dieser starken Ammoniakflüssigkeit wurden durch allmähliches Verdünnen mit destillirtem Wasser verschieden concentrirte Ammoniaklösungen hergestellt, deren specifisches Gewicht und Ammoniakgehalt festgestellt wurde. Das Ammoniak wurde wie oben beschrieben als Salmiak bestimmt und hierzu die Ammoniakflüssigkeit, um jede Verflüchtigung zu vermeiden, aus der Pipette gleich in einen Ueberschuss von reiner Salzsäure gebracht. Die Ammoniakbestimmungen wurden ausgeführt mit den Lösungen von 0,870, 0,880, 0,890 u. s. w. bis 0,990 spec. Gew., die dazwischen liegenden Resultate später berechnet.

Nach den Ergebnissen seiner Versuche hat Wachsmuth die nachfolgend mitgetheilte Tabelle aufgestellt. Dieselbe stimmt mit der bekannten Otto'schen*), so weit die letztere reicht, sehr befriedigend überein, auch ziemlich gut mit der von Carius**) angegebenen.

Tabelle
über den Gehalt der wässrigen Ammoniakflüssigkeit.

Spec. Gew. bei 12° C.	1 Kilo enth. Ammoniak in g	1 Liter enth. Ammoniak in g	1 Liter besteht aus	
			Wasser in cc	verflüssigtem Ammoniak in cc
0,870	384,4	334,5	535,5	464,5
0,872	376,9	328,6	543,4	456,6
0,874	369,4	322,8	551,2	448,8
0,876	362,0	317,1	558,9	441,1
0,878	354,6	311,3	566,7	433,3
0,880	347,2	305,5	574,5	425,5
0,882	340,0	299,8	582,2	417,8

*) Vergl. z. B. Anleitung zur quantitat. chem. Analyse von R. Fresenius. 5. Aufl. p. 731.

**) Bolley, technisch-chemische Untersuchungen. 4. Aufl. p. 833.

Spec. Gew. bei 12° C.	1 Kilo enth. Ammoniak in g	1 Liter enth. Ammoniak in g	1 Liter besteht aus	
			Wasser in cc	verflüssigten Ammoniak in cc
0,884	332,9	294,2	589,8	410,2
0,886	325,8	288,6	597,4	402,6
0,888	318,7	283,0	605,0	395,0
0,890	311,6	277,3	612,7	387,3
0,892	304,7	271,7	620,3	379,7
0,894	297,8	266,2	627,8	372,2
0,896	290,9	260,6	635,4	364,6
0,898	284,1	255,1	642,9	357,1
0,900	277,3	249,5	650,5	349,5
0,902	270,7	244,1	657,9	342,1
0,904	264,1	238,7	665,3	334,7
0,906	257,7	233,4	672,6	327,4
0,908	251,3	228,2	679,8	320,2
0,910	244,9	222,8	687,2	312,8
0,912	238,6	217,6	694,4	305,6
0,914	232,3	212,3	701,7	298,3
0,916	226,0	207,0	709,0	291,0
0,918	219,7	201,6	716,4	283,6
0,920	213,4	196,3	723,7	276,3
0,922	207,3	191,1	730,9	269,1
0,924	201,2	185,9	738,1	261,9
0,926	195,1	180,6	745,4	254,6
0,928	189,0	175,4	752,6	247,4
0,930	182,9	170,1	759,9	240,1
0,932	176,9	164,8	767,2	232,8
0,934	170,9	159,6	774,4	225,6
0,936	164,9	154,3	781,7	218,3
0,938	158,9	149,0	789,0	211,0
0,940	152,9	143,7	796,3	203,7
0,942	147,1	138,5	803,5	196,5
0,944	141,3	133,3	810,7	189,3
0,946	135,6	128,2	817,8	182,2
0,948	129,9	123,1	824,9	175,1
0,950	124,2	118,0	832,0	168,0
0,952	118,7	113,0	839,0	161,0
0,954	113,2	108,0	846,0	154,0
0,956	107,8	103,0	853,0	147,0
0,958	102,4	98,1	859,9	140,1
0,960	97,0	93,1	866,9	133,1
0,962	91,6	88,1	873,9	126,1

Spec. Gew. bei 12° C.	1 Kilo enth. Ammoniak in g	1 Liter enth. Ammoniak in g	1 Liter besteht aus	
			Wasser in	verflüssigtem Ammoniak in cc
0,964	86,2	83,0	881,0	119,0
0,966	80,8	78,0	888,0	112,0
0,968	75,5	73,0	895,0	105,0
0,970	70,2	68,0	902,0	98,0
0,972	65,2	63,3	908,7	91,3
0,974	60,2	58,6	915,4	84,6
0,976	55,2	53,8	922,2	77,8
0,978	50,2	49,1	928,9	71,1
0,980	45,3	44,3	935,7	64,3
0,982	40,4	39,6	942,4	57,6
0,984	35,5	34,9	949,1	50,9
0,986	30,6	30,1	955,9	44,1
0,988	25,8	25,5	962,5	37,5
0,990	21,0	20,7	969,3	30,7

Die beiden letzten Columnen dieser Tabelle sind speciell für die isfabrikation mittelst Ammoniaks von Interesse.

Ueber die Ausfällung des Kalkes durch kohlensaure Alkalien hat Drechsel*) Untersuchungen angestellt, aus denen hervorgeht, dass e Abscheidung des Kalkes schon nach 15 Minuten eine vollständige ist, enn man durch Schütteln während dieser Zeit den Krystallisationsprocess schleunigt; dass es ferner gleichgiltig ist, ob man zur Fällung kohlenures Natron- oder kohlensaures Ammon anwendet, ob Ammoniak vornden ist oder nicht. Es ist darauf zu sehen, dass anfangs nur ein ringer Niederschlag vorhanden ist in Gegenwart des überschüssigen hlensauren Alkalis. Der Niederschlag wird dann schon nach 3—5 inuten langem Schütteln völlig krystallinisch und die späteren Niederhläge werden, wenn man sie heftig mit ihm durchschüttelt, fast augenicklich krystallinisch. In alkalischen Flüssigkeiten ist der kohlensaure ılk, wie der Verfasser durch eine besondere Versuchsreihe festgestellt t, fast völlig unlöslich. Hinsichtlich der Einzelheiten, insbesondere auch s von Drechsel bei seinen Versuchen über die Löslichkeit des kohlenuren Kalkes in alkalischen Flüssigkeiten angewandten, ziemlich complirten Apparates verweise ich auf die Originalabhandlung, welcher auch ne Abbildung des erwähnten Apparates beigegeben ist.

*) Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 16, 169. Vom Verfasser eingesandt.

Die Ueberführung des Chromoxydes in Chromsäure resp. chromsaures Alkali gelingt nach R. v. Wagner*) leicht und vollständig durch Erhitzen mit Natronlauge und Ferridcyankalium oder indem man Chromoxyd mit Natronlauge erwärmt und in kleinen Mengen Brom zufügt, bis alles Chromoxyd verschwunden und die Flüssigkeit gelb und klar geworden ist.

Zur Bestimmung und Trennung des Zinkes. In letzterer Zeit sind mehrere Arbeiten über diesen Gegenstand erschienen und zwar von Thum**), von F. Laur***), von Tobler†), sowie eine sehr ausführliche, auf besonders zahlreiche und sorgfältige, theilweise in Gemeinschaft mit Fraatz ausgeführte Versuche gestützte Abhandlung von W. Hampe.††)

Was in den genannten Abhandlungen Neues und Wichtiges enthalten ist, werde ich im Folgenden kurz zusammenstellen.

I. Trennung des Zinks von den Metallen der Gruppen V. und VI.

Die in den Zinkerzen, namentlich den Blenden, häufig vorkommenden Beimengungen dieser Gruppen sind: Blei, Kupfer, Antimon, Arsen und Cadmium. Davon finden sich die ersten beiden Metalle in sehr wechselnden Gehalten, die drei letzten meist nur in untergeordneter Menge. Wo ihre Trennung vom Zink geboten erscheint, bewerkstelligt man sie wohl allgemein durch Schwefelwasserstoff. Nur Thum räth, wenn blos Blei und Kupfer vorhanden sind, ersteres durch Schwefelsäure zu entfernen, letzteres dagegen gar nicht wegzuschaffen, sondern seine Menge in der ammoniakalischen Lösung colorimetrisch nach der Heine'schen Methode†††) zu bestimmen, die Flüssigkeit dann mit Schwefelnatrium zu titriren und die zur Fällung des Kupfers erforderliche, durch

*) Deutsche Industrie-Ztg. **19**, 114.

) Berg- und Hüttenmänn. Ztg. **35, 225 u. Dingler's pol. Journ. **221**, 571.

***) Berg- und Hüttenmänn. Ztg. **35**, 148, 173.

†) Berg- und Hüttenmänn. Ztg. **35**, 304 und Dingler's pol. Journ. **222**, 380. In ausführlicherer Form ist die Tobler'sche Abhandlung auch als Brochüre erschienen unter dem Titel: Laboratoire central de la société de la Vieille Montagne. Dosages des minerais de zinc. Modes suivis pour les dosages de zinc et de plomb dans les minerais zincifères. 2. édition Liège 1876.

††) Zeitschr. für Berg-, Hütten- und Salinenwesen **25**. Vom Verfasser eingesandt.

†††) Vergl. Kerl, Probirkunst p. 210.

Rechnung zu findende Menge des letzteren von dem Gesammtverbrauch in Abzug zu bringen. Wenn dieses Verfahren auch für technische Zwecke in vielen Fällen ausreichen mag, so lassen sich doch mittelst desselben wirklich genaue Resultate nicht erzielen. Auch Thum wendet übrigens die Fällung mit Schwefelwasserstoff an, sobald neben Blei und Kupfer noch Arsen, Antimon oder Cadmium zugegen sind.

Bekanntlich waren längere Zeit die Ansichten darüber verschieden, ob sich durch einmalige Fällung mit Schwefelwasserstoff eine vollständige Trennung des Zinkes vom Kupfer erreichen lasse*); R. Fresenius liess deshalb diesen Gegenstand durch R. Grundmann einer genauen Prüfung unterwerfen und spricht sich auf Grund dieser Prüfung dahin aus**), dass wenn auch ein Zustand (hinsichtlich des Säuregehaltes und der Verdünnung der Flüssigkeit etc.) hergestellt werden kann, bei dem die Trennung durch eine Fällung vollständig ist, es doch für den praktischen Gebrauch empfehlenswerther sei, die sicher zum Ziele führende doppelte Fällung anzuwenden.

Hampe hat diese Trennung durch Fraatz einer nochmaligen sorgfältigen Prüfung unterziehen lassen und dann alle darauf bezüglichen analytischen Daten, von Rivot und Bouquet, Spirgatis, Grundmann und von Fraatz herrührend, — nach theilweiser Umrechnung — vergleichend zusammengestellt. Hinsichtlich dieser Zusammenstellung, sowie der zahlreichen von Fraatz ausgeführten Versuche verweise ich auf die Originalabhandlung und führe hier nur an, dass Hampe nach alle dem den oben angeführten Ausspruch von R. Fresenius auf's vollkommenste bestätigt. Er sagt: »Trotzdem es möglich erscheint, Kupfer und Zink durch einmalige Fällung mittelst Schwefelwasserstoffes scharf zu trennen, halte ich doch die zur sicheren Erreichung dieses Zweckes in jedem Falle erforderliche Menge an freier Säure nicht für hinreichend festgestellt, um durch ihre Anwendung unter allen Umständen den erwünschten Erfolg verbürgen zu können. Ich wende deshalb stets, wie dies auch Fresenius empfiehlt, eine doppelte Fällung an.«***)

*) Vergl. R. Fresenius, Anleitung zur quantitat. chem. Analyse 6. Aufl. Bd. I. p. 598.

**) Anleitung zur quantitat. Analyse 5. Aufl. p. 492; 6. Aufl. Bd. I. p. 600.

***) Ich verfehle nicht, darauf aufmerksam zu machen, dass inzwischen Gerh. Larsen neue Versuche über die Trennung von Kupfer und Zink durch nur einmalige Fällung mit Schwefelwasserstoff ausgeführt und in dem vorliegenden Hefte dieser Zeitschrift (17, 312) mitgetheilt hat. H. F.

Auch über die Trennung von Blei und Zink hat Hampe Versuche angestellt, aus denen hervorgeht, dass selbst grosse Mengen von Blei aus sauren zinkhaltigen Lösungen durch Schwefelwasserstoff abgeschieden werden können ohne eine Beimengung dieses Metalles zu enthalten.

Wie Wöhler angegeben*) können Arsensäure und Zinkoxyd durch Schwefelwasserstoff nicht getrennt werden, indem auch bei grossem Ueberschuss von Säure das Zink ganz oder theilweise mit dem Arsen gefällt wird; es muss deshalb erst die Arsensäure durch Erwärmen mit schwefliger Säure in arsenige Säure verwandelt werden, ehe man Schwefelwasserstoff einleitet. Zur Prüfung dieser Angabe stellte Hampe folgende Versuche an. Es wurden Zinkvitriol und arsensaures Natron in entsprechender Menge (2,2077 g $ZnO, SO_3 + 7\,HO$ und 3,200 g $2\,NaO, HO, AsO_5 + 14\,HO$) für jeden Versuch abgewogen und in 250 cc Wasser, dem bei Versuch 1 und 2 je 10, bei 3 und 4 je 20 cc Salpetersäure von 1,2 spec. Gew., bei 5 und 6 dagegen 10 resp. 20 cc Salzsäure von 1,26 spec. Gew. zugesetzt waren, gelöst. Bei den Versuchen 1,3 und 5 leitete man in die kalte Lösung ohne weiteres Schwefelwasserstoff, welcher erst nach mehreren Stunden Fällung bewirkte, während die Nummern 2,4 und 6 zunächst mit schwefliger Säure versetzt, dann längere Zeit heiss gestellt und darauf erst mit Schwefelwasserstoff behandelt wurden. In diesem Falle trat sofortige Fällung ein. Als die abfiltrirten und sorgfältig ausgewaschenen Niederschläge mit Schwefelkalium versetzt wurden, lösten sie sich, mit alleiniger Ausnahme von 1 vollständig auf. Bei 1 betrug das ungelöste, also durch Schwefelwasserstoff mit ausgefällte Zink 0,3204 g auf 0,777 g As, während 0,1641 g Zink nicht gefällt waren. Hiernach scheint nur in ganz schwach saurer Lösung Zink mit dem Arsen niederzufallen, bei Anwesenheit von mehr Säure dagegen nicht, einerlei ob die Arsensäure vor dem Einleiten des Schwefelwasserstoffes durch schweflige Säure reducirt worden ist oder nicht.

II. Trennung des Zinks von den Metallen der Gruppe IV.

Obgleich sich durch Fällen mit Ammon bekanntlich eine exacte Trennung von Zinkoxyd und Eisenoxyd nicht erreichen lässt, so pflegt man doch bei technischen Zinkbestimmungen, besonders bei Anwendung der

*) Siehe H. Rose, Handbuch der analyt. Chem. 1. Aufl. (1851) Bd. 2, p. 355. 6. Aufl. bearbeit von R. Finkener Bd. 2 p. 399, sowie R. Fresenius Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse 5 Aufl. p. 508, 6. Aufl. Bd I p. 619.

Schaffner'schen Titrirmethode vielfach blos eine Trennung mit Ammon auszuführen und das in dem Eisenoxydhydrat zurückbleibende Zinkoxyd zu vernachlässigen.*)

Zur Feststellung der Grösse dieser vom Eisenoxydhydrat zurückgehaltenen Zinkmengen hat Fraatz auf Hampe's Veranlassung eine Reihe von Untersuchungen ausgeführt, aus welchen sich ergibt, dass bei der Fällung eines Eisenoxydsalzes durch Ammon aus einer überschüssiges Zink enthaltenden Lösung eine Zinkmenge von annähernd $^1/_5$ des Gewichtes des vorhandenen Eisens unauswaschbar in dem Eisenoxydhydratniederschlage haften bleibt.

Demgemäss kann auch das von Tobler auf der Vieille Montagne eingeführte, gleich näher zu beschreibende Verfahren keinen Anspruch auf Exactheit machen, obwohl Laur sagt, dass es »absolute Genauigkeit« gewähre.

Tobler's Verfahren ist folgendes. Die entsprechend vorbereitete Lösung des Zinkerzes übersättigt man mit Ammon und bringt sie dann zunächst mitsammt dem Niederschlage auf ein bestimmtes Volum von circa 500 cc. Um das einmal gewählte Volum in allen Fällen mit gleicher Schärfe inne halten zu können, bedient man sich einer eigenthümlichen, von Tobler construirten und in der Originalabhandlung näher beschriebenen und abgebildeten Vorrichtung, welche diesen Zweck mit grosser Genauigkeit erreichen lässt. Nachdem die Erzlösung in diesem Apparate auf das bestimmte Volum gebracht ist, wird sie durch ein trockenes Filter filtrirt; dann misst man mittelst eines dem vorerwähnten in der Construction gleichen, nur kleineren Apparates zwei unter sich völlig gleiche, etwa je 200 cc betragende Portionen ab, deren absolutes Volum ebensowenig genau bekannt zu sein braucht, wie das der ursprünglichen noch nicht filtrirten Flüssigkeit. Beide Portionen werden nun mit Schwefelnatriumlösung titrirt, deren Titer auf folgende Weise bestimmt ist. Man hat eine abgewogene Menge von reinem Zink gelöst, mit Ammon übersättigt, auf dasselbe Volum wie die Erzlösung gebracht und davon in gleicher Weise wie von dieser (nur dass die Filtration selbstverständlich fortfällt) zwei eben solche Portionen abgemessen und mit der Schwefelnatriumlösung titrirt. Die zur Ausfällung des in einer

*) Vergl. H. Rose, Handbuch der analyt. Chem. 6. Aufl. bearbeitet von R. Finkener Bd. 2 p. 118, Fr. Mohr, Titrirmethode, 5. Aufl. p. 635, R. Fresenius, Anleitung zur quantitat. chem. Analyse 5. Aufl. p. 812.

solchen Portion enthaltenen reinen Zinks erforderliche Anzahl (a) von Cubikcentimetern Schwefelnatriumlösung verhält sich dann zu der Schwefelnatriummenge (b), welche zur Titrirung eines gleichen Volumens in gleicher Weise hergestellter Erzlösung erforderlich ist, wie die Menge (n) des angewandten chemisch reinen Zinks zu der im abgewogenen Erze enthaltenen unbekannten Zinkmenge (x)

$$a : b = n : x; \text{ mithin } x = \frac{b \cdot n}{a}.$$

Dieses Verfahren wäre völlig richtig, wenn das durch Ammoniak gefällte Eisenoxydhydrat kein Zink enthielte. Tobler scheint dies zu glauben und die Ansicht zu haben, dass solche Niederschläge nur in Folge mangelhaften Auswaschens Zink zurückhalten könnten. Es heisst an der Stelle seiner Originalabhandlung, wo die Vortheile seines Verfahrens hervorgehoben werden:*) »Man will den regelmässig erhobenen Einwand beseitigen, dass das Auswaschen der Niederschläge durch Adhäsion an Eisen, Kieselsäure und anderen Niederschlägen Zinkverluste verursacht, indem man diesen Mangel durch Beseitigung jeder Waschoperation aufhebt.«

Da nun die Versuche von Hampe und Fraatz in Uebereinstimmung mit den früheren Erfahrungen darthun, dass die Eisenoxydhydratniederschläge stets Zink festhalten, welches durch Auswaschen nicht zu entfernen ist, so werden sie dieses Zink natürlich auch bereits in der ammoniakalischen Flüssigkeit selbst gebunden enthalten. Die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit enthält mithin nicht alles im Erz vorhandene Zink und Tobler's Verfahren muss demgemäss zu niedrige Resultate geben. Obgleich es hierfür keines besonderen Beweises bedurft hätte, hat Hampe durch eine Reihe von Versuchen, bezüglich deren ich auf seine Originalabhandlung verweise, festgestellt, dass in der nach Tobler's Verfahren hergestellten ammoniakalischen Zinklösung nicht die Gesammtmenge des in den Erzen vorhandenen Zinkes enthalten ist. Die durch den Eisenoxydhydratniederschlag gebundene, also der Bestimmung entzogene Zinkmenge betrug von 0,53 bis zu 2,27 Procenten Zink bei einem wirklichen Zinkgehalt der Substanz von 40,25—50,03 Procenten.

Eine andere Trennungsmethode des Eisenoxydes vom Zinkoxyd beruht auf der basischen Fällung des Eisenoxydes mit essigsaurem Natron. Bezüglich dieser Methode sagt R. Fresenius:**) »Bei Analysen, bei

*) Dingler's pol. Journ. 222, 380.

**) Anleitung zur quantitat. chem. Analyse 6. Aufl. Bd. I, p. 577.

lchen es auf den höchsten Grad der Genauigkeit nicht ankommt, nn man es bei einmaliger Fällung bewenden lassen, bei sehr genauen ıalysen aber empfiehlt es sich, den Niederschlag nach mässigem Ausıschen wieder in Salzsäure zu lösen und die Fällung zu wiederholen, a auch die letzten Spuren der starken Basen in das Filtrat zu beımmen.« Um festzustellen, wie gross die mit dem basisch essigsauren senoxyde niederfallenden Zinkmengen sind, hat Hampe eine Reihe n Versuchen angestellt, aus denen sich ergibt, dass in allen Fällen cht unbeträchtliche Mengen von Zink (0,192 bis 1,002 Proc. bei einem nkgehalt der Probe von 50,427 bis 53,243 Proc. und Anwendung n 1,2445 bis 1,2489 g Substanz) in die erste Eisenfällung eingehen d selbst die zweite noch bestimmbare Gehalte einschliesst, sowie ferner, ss das Auswaschen mit saurem essigsaurem Ammon den Rückhalt an nk erheblich herabmindert gegenüber dem Auswaschen mit heissem asser. Man kann übrigens hieraus keinen grossen Vortheil ziehen, da i zu saurer Flüssigkeit das Filtrat anfängt trübe durchzugehen und enhaltig zu werden.

Mangan bleibt, wenn es in mässiger Menge im Erze vorhanden , und die wiederholte Lösung des Eisenoxydhydratniederschlages durch lpetersäure erfolgt, fast vollständig bei jenem als Oxyd zurück. Wenn, e dies Hampe empfiehlt, das Zink nicht titrirt, sondern die ammoıkalische Lösung desselben mit Essigsäure angesäuert und mit Schwefelısserstoff gefällt wird, so kann übrigens ein Gehalt der Lösung an angan auf das Ausbringen des Zinkes keinen Einfluss üben, da Mangan ter den genannten Umständen nicht mit gefällt wird.

Sind Kobalt und Nickel zugegen, so bleibt nach Hampe's fahrungen zur Erzielung einer vollständigen Trennung nichts weiter rig, als nach der Wöhler'schen Methode die Fällung des Zinkes rch Schwefelkalium aus der Lösung der Doppelcyanide jener Metalle it Cyankalium zu bewirken.

III. Maassanalytische Bestimmung des Zinks.

Von den verschiedenen Methoden zur volumetrischen Bestimmung s Zinkes*) ist die bekannte Schaffner'sche wohl die am häufigsten gewandte. Zu der ammoniakalischen Zinklösung wird so lange Schwefel-

*) Vergl. hierzu Mohr, Titrirbuch 5. Aufl., R. Fresenius, Anleit. zur antitativen chem. Analyse 5. Aufl. p. 811 ff. sowie diese Zeitschrift 1, 21; 373; 4, 213; 8, 135; 9, 465; 10, 209; 12, 94; 13, 379; 14, 189, 343.

natriumlösung von bekanntem Wirkungswerth zugefügt, bis eben alles Zink gefällt ist. Zur Erkennung dieses Punktes rieth Schaffner ursprünglich der Flüssigkeit einige Tropfen Eisenchlorid zuzusetzen, wodurch Flocken von Eisenoxydhydrat entstehen, deren Schwärzung einen Ueberschuss an Schwefelnatrium anzeigt. Wegen der relativen Unempfindlichkeit dieses Indicators wurden, wie aus den oben mitgetheilten Citaten zu ersehen, eine ganze Reihe anderer vorgeschlagen, ohne jedoch auf den Zinkhütten die Anwendung des Eisenoxydhydrates als Indicator zu verdrängen. Dagegen hat man gelernt mit Hülfe dieses letzteren genauere Resultate zu erzielen als früher.

Dieser Fortschritt ist wesentlich der Beobachtung zu danken, dass die Flüssigkeitsmenge, in welcher beim Titriren das überschüssig zugesetzte Schwefelnatrium vertheilt ist, einen wesentlichen Einfluss bezüglich der Wirkung desselben auf das Eisenoxydhydrat übt. Je kleiner nämlich die Flüssigkeitsmenge, um so weniger überschüssiges Schwefelnatrium reicht zur Schwärzung des Eisenoxydhydrats aus. Nach Laur ist dieses zur Hervorbringung der Endreaction erforderliche Schwefelnatrium dem Volum der Flüssigkeit, die man titrirt hat, proportional und beträgt für 100 cc bei Eisenoxydhydratflocken etwa 0,7 cc, bei Eisenoxydhydratpapier etwa 0,5 cc Schwefelnatriumlösung von solcher Stärke, dass 1 cc 0,008—0,009 g Zink zu fällen vermag. Es wird deshalb auf der Vieille Montagne am Schlusse der Titrirung das Volum der Flüssigkeit gemessen und für je 100 cc desselben die verbrauchte Schwefelnatriummenge um 0,7 resp. 0,5 cc vermindert.

Hampe fand die Proportionalität zwischen Flüssigkeitsvolum und zur Schwefelung des Eisenoxydhydrats erforderlichem Schwefelnatrium bestätigt, sobald alle übrigen Bedingungen sich gleich blieben. So muss die Menge des angewandten Eisenoxydhydrats nicht gar zu verschieden und seine Cohärenz möglichst dieselbe sein; für den Eintritt der Endreaction muss stets derselbe Farbenton entscheiden, entweder deutliche Bräunung, oder aber Schwärzung; im letzteren Falle kommt wesentlich auch die Zeitdauer der Einwirkung in Betracht.

Um die Menge des zu einer Probe benutzten Eisenoxydhydrats nicht ungebührlich schwanken zu lassen, sowie um zugleich demselben eine thunlichst gleichbleibende Cohärenz zu geben, empfiehlt Thum eine auf 100 cc verdünnte Lösung von 3 g Eisen in Königswasser zu benutzen und von dieser stets die nämliche Tropfenzahl (1—2 Tropfen)

in 1 cc unverdünntes Ammoniak fallen zu lassen. Man macht sich hierdurch unabhängig von dem Einflusse, welchen ein wechselnder Ammoniakgehalt der zu titrirenden Flüssigkeit beim Eintropfen des Eisenchlorids in diese auf die Cohärenz des gebildeten Eisenoxydhydrates üben würde. In dem concentrirten Ammoniak erzeugt jeder Tropfen des Eisenchlorids einen ringförmigen Klumpen von Oxydhydrat, der einige Augenblicke gebraucht, um das Maximum von Dichtigkeit zu erreichen. Nach einer Minute kann man ihn in die zu titrirende Flüssigkeit bringen.

Hampe hält die Empfindlichkeit des auf diese Weise erzeugten Oxydhydrates für grösser, als die bei Anwendung von mit Eisenchloridlösung getränktem und wieder getrocknetem Filtrirpapier zu erzielende. Nach seinen Erfahrungen muss die schwefelnatriumhaltige Flüssigkeit zur Bräunung solcher Eisenoxydhydratflocken einen gewissen Concentrationsgrad haben. Ammoniakhaltiges Wasser, welches auf 100 cc 0,4 cc einer Schwefelnatriumlösung vom Titer 0,00085 g Zn pro Cubikcentimeter enthält, bewirkt keine Veränderung, auch wenn die absolute Menge des Schwefelnatriums eine relativ grosse ist, man z. B. 1000 cc einer solchen Flüssigkeit, die also 4 cc Schwefelnatriumlösung enthält, benutzt. Selbst nach stundenlangem Stehen färbt sich das Eisenoxydhydrat nicht. Sobald aber der Gehalt an Schwefelnatrium bis auf 0,7 cc pro 100 cc steigt, findet bereits nach wenigen Minuten eine Bräunung der Eisenoxydhydratflocken an den Rändern statt, die innerhalb der nächsten Minuten noch zunimmt, aber selbst bei längerem Stehen nicht in völliges Schwarz übergeht. Letztere Farbenveränderung tritt erst ein, wenn der Gehalt an Schwefelnatrium auf mindestens 1 cc pro 100 cc Flüssigkeit steigt, und auch dann erst nach etwa 10 Minuten langem Stehen und nicht einmal durch die ganze Masse des Oxydhydrates. Nach Thum beträgt die zur Schwärzung erforderliche Menge von Schwefelnatrium, wenn man seine Angaben auf den obigen Titer von 0,0085 g Zink pro Cubikcentimeter umrechnet, 1,22 cc pro 100 cc Flüssigkeit. Man sieht also, wie nothwendig es ist, bei Titerstellung und Ausführung der Analysen stets denselben Farbenton als Endreaction entscheiden zu lassen.

Statt nach dem Vorgange der Vieille Montagne die titrirten Flüssigkeitsmengen zu messen und jene Correction wegen des Volums vorzunehmen, halten es Hampe und Thum für besser, sämmtliche Flüssigkeiten vor der Titration auf ein stets gleiches Volumen zu bringen, für die Titerstellung so viel Zink anzuwenden, als dem mittleren Gehalte und dem angewandten Quantum der Zinkerze entspricht, dieses

Zink zu lösen, auf ein der Erzlösung gleiches Volumen zu bringen, davon den Titer zu nehmen und bei den Analysen gar keine Correction anzubringen. Letzteres ist unnöthig, weil unter diesen Umständen die zur Titerbestimmung und zu den Analysen verbrauchten Schwefelnatriummengen nicht wesentlich verschieden sein können, mithin auch die Flüssigkeitsmengen nach der Titration fast gleich sein müssen und folglich Fehler wegen Verschiedenheit der Volumina von selbst ausgeschlossen sind.

Auf Grund seiner Versuche, hinsichtlich deren ich auf die Originalabhandlung verweise, gibt Hampe zu, dass sich unter Beobachtung aller dieser Vorsichtsmaassregeln durch Titration eine Genauigkeit bis zu 0,5 Proc. erreichen lässt, vorausgesetzt natürlich, dass alles im Erze enthalten gewesene Zink auch vollständig in die ammoniakalische Lösung übergeführt ist.

IV. Gewichtsanalytische Bestimmung.

Da die maassanalytische Bestimmung auch bei sorgfältigster Vorbereitung des Erzes und Ausführung des Titrirens keine höhere Genauigkeit als 0,5 Proc. verbürgen lässt, eine solche Fehlergrenze aber in vielen Fällen unstatthaft ist, so gibt Hampe der gewichtsanalytischen Bestimmung unbedingt den Vorzug und zwar bedient er sich des folgenden Verfahrens.

Das eingelieferte Probematerial wird mehlfein in Heidelberger Glasröhren mit eingeriebenen Stöpseln bei 100° C. vollständig getrocknet und dann in Portionen von je 1 g circa für jede Analyse abgewogen. Die Lösung des Probeguts erfolgt durch Kochen mit Salpetersäure in Kolben mit sehr langen Hälsen, welche ein Verspritzen beim Kochen unmöglich machen. Nachdem jede Spur von salpetriger Säure weggekocht und die Flüssigkeit überhaupt stark eingedampft ist, werden 30 cc Salpetersäure und etwa 200 cc Wasser zugesetzt. Dann erfolgt ohne vorherige Filtration die Fällung mit Schwefelwasserstoff. Niederschlag sammt ungelöster Gangart werden abfiltrirt und ausgewaschen. Man stellt nun unter den Trichter einen Lösungskolben, behandelt den Niederschlag auf dem Filter mit heisser, nicht zu concentrirter Salpetersäure, stösst das Filter durch, spritzt alles Ungelöste in das Kölbchen und wäscht das Filter aus. Nachdem der Inhalt des Kolbens stark eingekocht ist, versetzt man ihn mit Wasser und 30 cc Salpetersäure, fällt abermals mit Schwefelwasserstoff und filtrirt die Flüssigkeit zu der ersten hinzu. Man kocht diese in einem eben solchen langhalsigen Kolben, wie er zur

Lösung dient, fast bis zur Trockne ein, wodurch nicht allein aller Schwefelwasserstoff entfernt, sondern auch eine völlige Oxydation des Eisenoxydules zu Eisenoxyd erzielt wird. Nun übersättigt man mit Ammon, das völlig frei von empyreumatischen Stoffen — welche etwas Eisen in Lösung halten würden — sein muss, filtrirt ab, wäscht aus, löst den Niederschlag auf dem Filter wieder in heisser mässig starker Salpetersäure, fällt abermals mit überschüssigem Ammon, filtrirt durch das nämliche Filter und so fort, bis nach noch ein- oder zweimaliger Wiederholung dieser Manipulation sich sicher alles Zinkoxyd in dem gemeinschaftlichen Filtrate befindet. Dieses säuert man mit Essigsäure an, verdünnt es auf mindestens 2 l und leitet, wenn Kobalt und Nickel nicht zugegen sind,*) ohne weiteres Schwefelwasserstoff ein. Vor dem Filtriren lässt man mindestens 12, womöglich aber 24 Stunden absetzen, dann giesst man zuerst die klare Flüssigkeit vorsichtig auf das Filter aus bestem schwedischem Papier, und bringt zuletzt erst das schneeweisse Schwefelzink darauf. In Folge der starken Verdünnung der Flüssigkeit und des Umstandes, dass bei der Analyse selbst durchaus keine nicht flüchtigen Stoffe zugesetzt sind, genügt das zum Ausspülen der Gläser benutzte Schwefelwasserstoffwasser, dem etwas Ammoniumacetat zugesetzt ist, zum Auswaschen vollständig.

Eine solche Filtration mit Auswaschen dauert 5—6 Stunden. Da selbst sehr kleine Mengen von Salmiak beim nachherigen Glühen des Schwefelzinks im Wasserstoffstrome eine Bildung und Verflüchtigung von Chlorzink zur Folge haben, wie mannigfache Erfahrung lehrte, so wird bei der ganzen Analyse die Anwendung von Salzsäure durchaus vermieden und statt ihrer zum Lösen sowohl des Erzes wie des Eisenoxydhydrates ausschliesslich Salpetersäure benutzt.

Das Filtrat vom Schwefelzink wird stets mit Ammon übersättigt und mindestens einen Tag lang bedeckt aufbewahrt, um zu sehen, ob die Fällung des Zinks eine vollständige war. Bei richtiger Arbeit scheiden sich auch nicht die kleinsten Flocken von Schwefelzink ab, sondern die Flüssigkeit bleibt ganz klar. Letzteres ist möglich, da der geringe Mangangehalt der Blenden bei der wiederholten Lösung und Fällung des Eisenniederschlages mit Salpetersäure und Ammon gänzlich auf dem Filter zurückbleibt,**) mithin eine Fällung von Schwefelmangan durch das gebildete Schwefelammonium nicht stattfinden kann.

---

*) Hinsichtlich der Trennung von Kobalt und Nickel vgl. das unter II. Gesagte.

**) Vergl. das hinsichtlich des Mangans unter II. Gesagte.

Das Abreiben des getrockneten Schwefelzinks vom Filter erfordert die grösste Sorgfalt, da sonst leicht Theilchen wegspringen. Es muss beim Reiben das Filter gänzlich verschlossen gehalten werden. Schwefelzink nebst Filterasche werden im Rose'schen Tiegel zunächst mit etwas destillirtem Schwefel erhitzt, so dass sie festschmelzen, und dann in einem Strome trockenen und reinen Wasserstoffs in der bekannten Weise geglüht, bis zwei Wägungen genau übereinstimmen. Dieses Schwefelzink von den Analysen ist oftmals gesammelt und untersucht, aber stets völlig rein gefunden worden.

Zur Trennung von Eisen und Mangan und über eine neue Methode zur Bestimmung des Mangans. Vor Kurzem hat C. Stöckmann*) wieder darauf hingewiesen, dass zur exacten Trennung des Eisens von Mangan nach der Methode der basischen Fällung mit essigsaurem Natron eine doppelte Fällung des Eisens nothwendig sei, weil der erst erhaltene Eisenniederschlag wechselnde und oft sehr beträchtliche Manganmengen enthalten könne.

C. Krämer**) glaubt, dass der erste Eisenniederschlag nur bei mangelhaftem Auswaschen mehr als 0,1 % Mangan enthalte, wenn man die Trennung richtig ausführe d. h. nach dem Neutralisiren mit kohlensaurem Natron ausser essigsaurem Natron noch 1—2 Tropfen verdünnter Essigsäure zusetze.

G. Matzurke***) bestätigt dem gegenüber die Angaben von Stöckmann und theilt Analysenresultate mit, welche zeigen, dass auch bei Befolgung der von Krämer empfohlenen Vorsichtsmaassregeln der ersterhaltene Eisenniederschlag noch relativ beträchtliche Manganmengen enthalten kann.

Neuerdings spricht sich G. Rosenthal†) gegen die Nothwendigkeit der doppelten Fällung aus. Er weist besonders darauf hin, dass während der Gesammt-Mangangehalt in den von Stöckmann untersuchten Spiegeleisenproben nur von 9—11 % (in einem Falle 14 %) schwanke, die im zweiten Filtrat gefundenen Mengen Mangan (0,25—1,04 %) so sehr wechselnd seien, und glaubt deshalb den Grund dafür, dass der erste Eisenniederschlag manganhaltig sei, in der Art des Arbeitens suchen

*) Diese Zeitschrift **16**, 172.

) Diese Zeitschrift **16, 334.

***) Diese Zeitschrift **17**, 78.

†) Dingler's polyt. Journ. **225**, 154. Vom Verfasser eingesandt.

zu müssen. Zur Erzielung einer exacten Trennung von Eisen und Mangan durch nur einmalige basische Fällung räth er unter Erwärmen zu neutralisiren, bis die Flüssigkeit eben anfängt sich zu trüben, beinahe zum Sieden zu erhitzen — wobei kein Niederschlag entstehen darf — ein zum Kochen erhitztes, abgemessenes Volum einer 25 procentigen Lösung von krystallisirtem essigsaurem Natron, etwa im Verhältniss von 10 Thln. zu 1 Th. Eisen, zuzusetzen und zum Sieden zu erhitzen. Der Niederschlag setze sich dann sofort schön ab und sei frei von Mangan.

Zur Bestimmung des Mangans in der von dem Eisenniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit bedient sich Rosenthal des Wasserstoffhyperoxydes und verfährt dabei folgendermaassen:

Nachdem das Eisen durch essigsaures Natron gefällt und das Filtrat auf etwa 150 cc eingedampft ist, setzt man für je 0,1 bis 0,15 g Mangan etwa 10 cc einer Lösung von Wasserstoffhyperoxyd, die 10 Vol.-Proc. $H O_2$ enthält, hinzu und lässt $^1/_2$ bis 1 Stunde in gelinder Wärme stehen. Neutralisirt man alsdann allmählich mit wenigen Tropfen verdünnten Ammons, so fällt sofort schwarzes, flockiges Manganhyperoxydhydrat aus unter gleichzeitigem Freiwerden von Sauerstoff, von der Einwirkung von Ammon auf überschüssiges Wasserstoffhyperoxyd herrührend. Nun wird gelinde erwärmt unter Erneuerung des Ammonzusatzes, wobei die Gasentwickelung noch einige Zeit fortdauert. Es ist leicht, die Fällung so einzurichten, dass der Ammoniakgeruch nach Beendigung derselben eben noch wahrnehmbar ist. Die Beendigung der Fällung lässt sich leicht daran erkennen, dass der Niederschlag das Bestreben zeigt, sich von der Flüssigkeit zu trennen, ganz ähnlich wie bei der Fällung von Eisenoxydhydrat durch Ammon. Das Erwärmen kann fortgesetzt werden, um das Volumen des Niederschlages zu verringern und das Absetzen zu beschleunigen. Filtrirt wird sofort, mit heissem Wasser decantirt und schliesslich auf dem Filter gewaschen bis zum Verschwinden der Chlorreaction. Bei richtiger Manipulation muss der Niederschlag schwarz aussehen. Ein grosser Ueberschuss von Wasserstoffhyperoxyd ist zu vermeiden. War zu wenig zugesetzt, so ist die Oxydation unvollständig. Ein Theil des Mangans entzieht sich dann der Fällung, das Ausfallende ist nur bräunlich und setzt sich schlecht ab. Viel Chlorammonium beeinträchtigt die Fällung, eine kleine Menge nicht.

Wenn kein Eisen zugegen ist, hat man der Lösung des Chlormangans nur essigsaures Natron zuzusetzen, um sofort mit Wasserstoffhyperoxyd fällen zu können.

Als Belege für die neue Fällungsmethode theilt der Verfasser folgende Analysen mit:

Analysen von Spiegeleisen:

	I.	II.	III.
Eisen . . .	77,34	77,95	78,63 %
Mangan . .	15,93	15,73	14,76 «
Silicium . .	—	—	2,89 «
Kohlenstoff .	—	—	3,82 «

In Probe I und II war das Mangan durch Wasserstoffhyperoxyd, in III durch Chlor und kohlensaures Natron gefällt. In I wurde das Manganhyperoxyd vor dem Glühen gewogen. Das Gewicht war bei 180° constant.

MnO_2 bei 100° = 0,1525.
« « 180° = 0,1472.

Mn_3O_4 berechnet aus MnO_2 = 0,1291, Mn = 0,09306.
« nach dem Glühen = 0,1287, Mn = 0,0927.

In hierzu gehörigen Schlacken:

	a		b	c
	1	2		
Mn =	18,23	18,03	17,65	16,97.

In a_2 war das Mn_3O_4 in HCl nochmals gelöst und durch HO_2 zum zweiten Mal gefällt. Die Differenz war Kalk. Filtrat von a_1 enthielt kein Mn mehr. Salmiak war zugegen.

In einer Mischung von Manganchlorür und Chlorcalcium:

Mangan gefällt mit

	Chlor und NaO, CO_2.	HO_2.
Mn_3O_4	= 0,3205	0,3103
CaO	= 0,0694	0,0734.

Hier war kein essigsaures Natron zugesetzt.

In Erzen:

Mangan durch HO_2 gefällt . . . . Mn = 20,44 %
Dasselbe wieder gelöst und durch Chlor und kohlensaures Natron gefällt . . . . Mn = 20,16 «

Die Differenz beider Wägungen war Kalk. Kein Salmiak war zugesetzt.

Mangan durch Brom gefällt . . . . Mn_3O_4 = 0,1204 g
Dasselbe wieder gelöst und durch HO_2 gefällt Mn_3O_4 = 0,1219 «

Ueber die Einwirkung des Lichtes auf Chlor- und Bromsilber hat C. Lea*) neue Versuche angestellt. Hinsichtlich des schwarzen Körpers, welcher durch Einwirkung des Lichtes auf Chlorsilber entsteht, ist er zu dem Resultate gelangt, dass derselbe kein metallisches Silber enthält, sondern nur ein niedrigeres Chlorid sein kann. Quantitative Versuche ergaben, dass, nachdem eine dünne Schicht Chlorsilber 5 Tage lang dem directen Sonnenlichte ausgesetzt und dabei der Niederschlag in der Flüssigkeit, in welcher er sich befand, häufig aufgerührt worden, nur etwa 1 % in dieser Weise reducirt war. Des Verfassers Versuche mit Bromsilber dagegen lassen schliessen, dass hier eine wirkliche Reduction zu metallischem Silber eintritt, denn der geschwärzte Niederschlag gab, mit Salpetersäure übergossen, sogleich an letztere beträchtliche Mengen Silber ab.

Lea's Ansicht über die Schwärzung des Chlorsilbers am Lichte ist der kürzlich von E. v. Bibra auf Grund seiner Versuche ausgesprochenen**) gerade entgegengesetzt.

Zur Bestimmung des Wismuths. Gelegentlich einer Arbeit über die Reindarstellung von Wismuth und Wismuthverbindungen hat Hans Thürach***) auch Versuche über die Bestimmung des Wismuths gemacht.

Die vortheilhafteste Abscheidungsmethode ist seinen Erfahrungen zu Folge die Fällung desselben aus heisser Lösung durch Schwefelwasserstoff oder Erhitzen des kalt gefällten Niederschlages in der Fällungsflüssigkeit bis zum Sieden derselben. Das Schwefelwismuth sinkt beim Erwärmen zu einem kleinen Volum zusammen und lässt sich dann durch heisses Wasser leicht und vollständig auswaschen. Den getrockneten Niederschlag erhitzt der Verfasser zuerst im bedeckten Porzellantiegel längere Zeit auf 200—300°, röstet ihn dann im offenen Tiegel, glüht ihn zuletzt stark und wägt als Wismuthoxyd.

Analytische Belege, aus welchen man ersehen könnte, ob die Ueberführung des Schwefelwismuthes in Wismuthoxyd sich wirklich glatt und vollständig vollzieht, hat der Verfasser leider nicht mitgetheilt.

Der Nachweis der Borsäure auf spectralanalytischem Wege gelingt bekanntlich noch mit sehr kleinen Mengen. Nach Simmler†)

*) Americ. Journ. of science and arts [3 ser.] **15**, 189. Chem. Centralbl. [3 F.] **9**, 290.

) Vergl. diese Zeitschrift **14, 345 und **15**, 450.

***) Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] **14**, 315.

†) Diese Zeitschrift **1**, 354.

tritt die Reaction noch ein, wenn $^1/_{1000}$ mg Borsäure zugegen ist. L. Dieulafait*), welcher sich neuerdings mit Studien über die Borsäure beschäftigt hat, gibt an, man könne mit Sicherheit noch $^{25}/_{10000000}$ eines Grammes Bor entsprechend 0,007954 mg also nahezu $^8/_{1000}$ mg Borsäure auf spectralanalytischem Wege nachweisen.

Zur Bestimmung der krystallinischen Kieselsäure, besonders des Quarzes in Silicatgemengen. Da Ernst Laufer**) die zu diesem Zwecke schon vor längerer Zeit von Al. Müller***) angegebene Methode — Aufschliessen der feingepulverten Substanz mit syrupdicker Phosphorsäure bei 190⁰—200⁰ und Reinigung des nicht angegriffenen Quarzes durch Auskochen mit Natronlauge und Wasser — für genau, aber für sehr umständlich in der Ausführung hielt, so versuchte er ein neues Verfahren unter Benutzung von Phosphorsalz statt der Phosphorsäure anzuwenden. Er setzte dabei voraus, dass Phosphorsalz in Schmelzhitze die Metalloxyde auflöse und die Kieselsäure aus den Silicaten abscheide, den Quarz aber nicht angreife.

Bei weiterer Prüfung†) fand Laufer aber, dass Quarz durch schmelzendes Phosphorsalz nicht unerheblich angegriffen wird, bei Versuchen mit reinem Quarz und Bergkrystall wurden 2,1—11,9 % der angewandten Quarzmenge von dem Phosphorsalz gelöst. Es lässt sich also das Phosphorsalz zu diesem Zwecke nicht verwenden.

Uebrigens ist auch die von Müller angewandte Phosphorsäure nicht ohne Einwirkung auf Kieselsäure. 0,7110 g äusserst fein gepulverten Bergkrystalles wurden 6 Stunden lang mit Phosphorsäure geschmolzen, wobei die Temperatur allerdings die von Müller vorgeschriebene von 200⁰ während einer Viertelstunde überstieg. Es hinterblieben 0,6359 g Quarzsand und waren somit 0,0751 g oder 10,5 % gelöst worden. Die schliesslich erhaltenen Filtrate waren klar, und es konnte die Gewichtsabnahme somit nur von Lösung herrühren.

Zur volumetrischen Bestimmung von Alkali-Cyaniden bedient sich J. B. Hannay††) folgender Methode. Das zu untersuchende Cyanid wird in Wasser gelöst, die Lösung durch Ammoniak alkalisch gemacht und derselben Normalquecksilberchloridlösung unter fortwährendem Umrühren

*) Compt. rend. **85**, 605.
) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **11, 60.
***) Diese Zeitschrift **5**, 431.
†) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **11**, 935.
††) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **11**, 807.

ugesetzt. Sobald alles Cyanid zersetzt worden ist, tritt beim geringsten Jeberschuss der Titrirflüssigkeit Opalescenz ein, es ist somit das Ende ler Zersetzungsreaction leicht scharf zu bestimmen. Gegenwart von Cyanaten und Sulfocyaniden ist ohne allen Einfluss auf die Reaction; grössere Mengen von Ammoniak hingegen verhindern den Eintritt der Opalescenz.

Ueber die Erkennung und Bestimmung der salpetrigen Säure. Vor mehreren Jahren hat P. Griess*) darauf aufmerksam gemacht, lass selbst sehr kleine Mengen von salpetriger Säure in wässerigen Lösungen von Diamidobenzoësäure eine gelbe Färbung hervorrufen. Er hat lemgemäss die Diamidobenzoësäure als ein sehr empfindliches Reagens zur Erkennung und quantitativen Bestimmung der salpetrigen Säure — mittelst einer a. a. O. beschriebenen colorimetrischen Methode — empfohlen. Neuerdings hat Griess **) gefunden, dass salpetrige Säure in ganz gleicher Weise auf das bei 63⁰ schmelzende Metadiamidobenzol (Metaphenylendiamin ***) einwirkt. Die hierbei auftretende Gelbfärbung beruht auf der Bildung von Triamidoazobenzol, welches bekanntlich die Grundlage des Farbstoffes ist, der unter dem Namen Phenylenbraun oder Vesuvin eine bedeutende technische Verwendung findet.

Das Metadiamidobenzol bietet noch den weiteren Vorzug dar, dass seine Empfindlichkeit gegen salpetrige Säure doppelt so gross ist, als diejenige der Diamidobenzoësäure, da man vermittelst desselben noch 1 Theil salpetrige Säure in 10 Million Theilen Wasser, also $^1/_{10}$ mg im Liter und weniger durch die nach kurzer Zeit eintretende Gelbfärbung erkennen kann. Am besten kommt das Metadiamidobenzol in überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure gelöst zur Verwendung. Selbstverständlich muss eine solche Lösung vollkommen farblos sein, was sich sehr leicht durch Behandlung derselben mit etwas Thierkohle erreichen lässt. Die so entfärbte Lösung kann man dann in einem verschlossenen Gefässe monatelang aufbewahren, ohne dass sie dabei merklich dunkler wird.

Von Wasserstoffhyperoxyd und anderen oxydirenden Substanzen wird das Metadiamidobenzol in verdünnter saurer Lösung nicht verändert. †)

---

*) Diese Zeitschrift **10**, 92.

) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **11, 624.

***) Dasselbe ist durch Reduction des bei 89—90⁰ schmelzenden Dinitrobenzols leicht darzustellen und wohl meist käuflich zu haben.

†) Das Verhalten von Ozon gegen Metadiamidobenzol hat Griess bis jetzt noch nicht studirt.

Die quantitative Bestimmung der salpetrigen Säure mit Hülfe des Metadiamidobenzols geschieht colorimetrisch in ähnlicher Weise wie Griess dies seiner Zeit (a. a. O.) für die Diamidobenzoësäure angegeben hat.

Auf des Verfassers Wunsch haben C. Preusse und Ferd. Tiemann*) die von ihm angegebene Methode zur Bestimmung der salpetrigen Säure näher studirt und ihre Anwendbarkeit und Genauigkeit geprüft.

Nach ihren Mittheilungen ist die Reaction noch weit schärfer als Griess angegeben. Ein geübtes Auge erkennt noch deutlich die Färbung welche in einem farblosen 0,00000003 Theile salpetrige Säure (NO_3 enthaltenden Wasser auf Zusatz von Schwefelsäure und Metadiamidobenzol nach Verlauf von 10 Minuten entsteht. Die Schärfe der Reaction bedingt aber auch, dass verschiedene Farbentöne bei derselben nur innerhalb sehr enger Grenzen deutlich erkannt werden können. In 16—18 cm hohen Schichten einer wässerigen Lösung unterscheidet das Auge am leichtesten diejenigen Farbennuancen, welche durch 3 bis 30 Hundertmilliontheile salpetriger Säure (0,003 bis 0,030 mg NO_3 in 100 cc Wasser) hervorgerufen werden. **) Unter den angegebenen Bedingungen sind noch Unterschiede in den Färbungen wahrzunehmen, welche durch einen Mehr- oder Mindergehalt von 0,002 mg NO_3 in 100 cc Wasser bedingt werden. Weniger als 3 Hundertmilliontheile NO_3 sind in einer wässerigen Lösung mit Hülfe von Metadiamidobenzol nicht mit Bestimmtheit nachzuweisen. Ueberschreitet der Gehalt der zu untersuchenden Lösung an salpetriger Säure die angegebene obere Grenze, so muss die Lösung in einem bestimmten Verhältniss mit von salpetriger Säure freiem farblosem Wasser verdünnt werden, bevor man zur Anstellung der colorimetrischen Probe schreitet.

An Reagentien sind zu dieser Probe erforderlich:

1) Eine verdünnte Lösung von Metadiamidobenzol, welche durch Auflösen von 5 g dieser Base in 1 l Wasser erhalten wird. Man übersättigt dieselbe zweckmässig schwach mit verdünnter Schwefelsäure, da sie sich dann besser hält, es ist dabei natürlich vorausgesetzt, dass man, wie bei dem zunächst beschriebenen Verfahren, mit schwefelsauren Lösungen weiter operirt.

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **11**, 627.

**) Die dabei auftretenden Färbungen sind denen sehr ähnlich, welche Nessler'sches Reagens in sehr verdünnten Ammoniaklösungen erzeugt.

2) Eine verdünnte Schwefelsäure, welche durch Vermischen von 1 Vol. reiner, namentlich von salpetriger Säure freier Schwefelsäure mit 2 Vol. destillirtem Wasser bereitet wird.

3) Eine Lösung von salpetrigsaurem Alkali, von welcher 1 cc 0,01 mg salpetrige Säure ($N\,O_3$) enthält. Behufs Darstellung dieser Lösung werden 0,406 g reinen, trockenen salpetrigsauren Silberoxydes in heissem Wasser aufgelöst und durch Zufügen von reinem Chlorkalium oder Chlornatrium in das entsprechende salpetrigsaure Alkalisalz übergeführt. Nach dem Erkalten bringt man die Lösung auf 1 l, lässt das gefällte Chlorsilber sich vollständig absetzen und verdünnt 100 cc der darüber stehenden klaren Flüssigkeit abermals auf 1 l.

Von Apparaten bedarf man:

1) 4 enge Cylinder von farblosem Glase, welche von 100 cc Wasser bis zu einer Höhe von 16—18 cm angefüllt werden und an dieser Stelle mit einer Marke versehen sind;

2) eine graduirte Bürette oder Pipette zum Zulassen der Schwefelsäure;

3) eine graduirte Bürette oder Pipette zum Zulassen der Metadiamidobenzollösung.

Die Ausführung des Versuches geschieht zweckmässig in folgender Weise:

100 cc der zu prüfenden, verdünnten, farblosen, wässerigen Lösung der salpetrigen Säure werden in einen der oben genannten Glascylinder gebracht und darin mit 1 cc verdünnter Schwefelsäure und 1 cc Metadiamidobenzollösung versetzt. Erscheint bei dem Umrühren mit einem Glasstabe sofort eine rothe Färbung, so ist der Versuch mit 50, 20 oder 10 cc der Lösung, welche man zuvor mit von salpetriger Säure freiem Wasser verdünnt hat, zu wiederholen. Die Verdünnung ist eine genügende, wenn eine deutliche Reaction erst nach Verlauf von 1—2 Minuten eintritt. Die direct gefundene Menge von salpetriger Säure ist in diesem Falle mit dem Verdünnungscoëfficienten zu multipliciren.

Möglichst gleichzeitig mit der Anstellung dieses Versuches versetzt man in 3 anderen Cylindern reines destillirtes Wasser mit 0,3—2,5 cc der titrirten Lösung von salpetrigsaurem Alkali, füllt bis zur Marke auf und fügt je 1 cc verdünnte Schwefelsäure, sowie 1 cc Metadiamidobenzollösung zu der Flüssigkeit in diesen 3 Cylindern. Man vergleicht danach die auf diese Weise hervorgebrachten Färbungen mit der, welche die zu untersuchende Lösung annimmt. Man stellt zu dem Ende je einen der

die titrirten Lösungen enthaltenden Cylinder neben den Cylinder, in welchem sich die zu prüfende Lösung von salpetriger Säure befindet und sieht von oben durch die hohen Flüssigkeitssäulen auf ein untergelegtes Stück weisses Papier. Ungemein geringe Färbungen sind noch, nachdem man die Cylinder schräg gestellt hat, durch Betrachtung der Oberflächen der Lösungen, an welche das Licht aus den Flüssigkeiten reflectirt wird, wahrzunehmen; es versteht sich von selbst, dass man gefärbtes Licht, welches von der Umgebung auf diese Oberflächen geworfen werden kann, bei letzterem Versuche sorgfältig vermeiden muss.

Durch einigemal wiederholte Versuche, bei denen man je nach dem Ausfall der ersten Probe wechselnde Mengen der titrirten Lösung von salpetrigsaurem Alkali anwendet, gelingt es, in der zu prüfenden, eventuell verdünnten und einer künstlich hergestellten Lösung von bestimmtem Gehalt an salpetriger Säure genau dieselben Farbentöne zu erzeugen. Man hat jedoch bei diesen Versuchen auch in der zu untersuchenden Lösung die Reaction auf salpetrige Säure stets von neuem hervorzurufen, da die Intensität der durch eine bestimmte Menge salpetriger Säure bedingten Färbung während längerer Zeit wächst. Ein gleicher Gehalt an salpetriger Säure in zwei verschiedenen Lösungen darf mithin aus gleichen Farbennuancen erst gefolgert werden, wenn die Reaction in beiden zu nahezu derselben Zeit eingeleitet ist und in den nämlichen Zeitintervallen in gleicher Weise an Intensität zunimmt. Man setzt die Beobachtung der eintretenden Färbungen zweckmässig 20—25 Minuten fort.

Um die Zuverlässigkeit des im Vorstehenden beschriebenen Verfahrens zu prüfen hat einer der Verfasser nach demselben wiederholt die salpetrige Säure in Lösungen bestimmt, welche der andere durch Versetzen stark verunreinigter, natürlich von salpetriger Säure völlig freier Brunnenwasser mit abgemessenen Mengen titrirter Nitritlösungen bereitet hatte. Die dabei erhaltenen Resultate waren vollständig zufriedenstellende, so lange mit farblosen Wassern gearbeitet wurde. Gefärbte Wasser müssen zuvor entfärbt werden. Es geschieht dies indem man die darin gelösten doppelkohlensauren alkalischen Erden durch Hinzufügen von Natronlauge und kohlensaurem Natron fällt; auf 200 cc Wasser werden 3 cc Sodalösung (1 : 3) und $^1/_2$ cc Natronlauge angewendet. Weiche gefärbte Wasser versetzt man zweckmässig vorher mit einigen Tropfen Alaunlösung (1 : 10). Die färbenden Bestandtheile gehen meist in die entstehenden Niederschläge über; nur zuweilen führt der angegebene Weg nicht zum Ziele; in diesem Falle ist die beschriebene Methode nicht anwendbar.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

C. Neubauer.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Entdeckung sehr geringer Mengen von Morphium. Nach G. Pellagri*) wird die nöthigen Falls bei gelinder Wärme getrocknete Substanz in concentrirter Salzsäure gelöst und nach Zusatz einer geringen Menge von reiner concentrirter Schwefelsäure auf dem Oelbade bei 100—120° abgedampft. Bei Gegenwart von Morphin entsteht eine Purpurfärbung, die selbst bei Gegenwart von verkohlenden Substanzen leicht zu erkennen ist. Nach dem Verdampfen der Salzsäure fügt man eine neue Menge derselben hinzu und neutralisirt mit kohlensaurem Natron, worauf eine an der Luft sich nicht verändernde violette Färbung hervortritt, welche an Aether nichts abgibt. Auf Zusatz weniger Tropfen einer concentrirten Lösung von Jod in Jodwassserstoff geht das Violett in Grün über und die grüne Substanz ist dann in Aether mit Purpurfarbe löslich. — Die Reaction beruht auf Bildung von Apomorphin, welches in der That dieselben Erscheinungen zeigt. Auch Codeïn gibt dieselbe Reaction, kann aber durch Aether vom Morphin getrennt werden. Brucin, in gleicher Weise behandelt, gibt beim Neutralisiren mit Natriumbicarbonat eine blaue Färbung, welche auf Zusatz von Jod in eine rothe übergeht. Die letztgenannte Reaction ist übrigens nicht sehr empfindlich.

Studien über die mikroskopischen Reactionserscheinungen der China-Alkaloide. Da diese sehr ausführliche Arbeit von R. Godeffroy**) keinen Auszug gestattet, so muss ich mich damit begnügen auf das Original zu verweisen.

---

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Ueber Dampfdichtebestimmungen. Victor Meyer hat sein Verfahren zur Bestimmung der Dampfdichte hochsiedender Körper***) in Schwefeldampf so modificirt, dass nach der gleichen Methode die Dampfdichte auch bei niedrigeren Temperaturen unter Anwendung von Queck-

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **10**, 1384.

**) Zeitschrift d. österr. Apotheker-Vereins 1878 Nr. 1 etc.

***) Vergl. Diese Zeitschr. **16**, 482.

silber anstatt der Wood'schen Legirung, bestimmt werden kann.*) An Stelle des Schwefeldampfs dient zur Erhitzung, je nach dem Siedepunkte

Fig. 42.

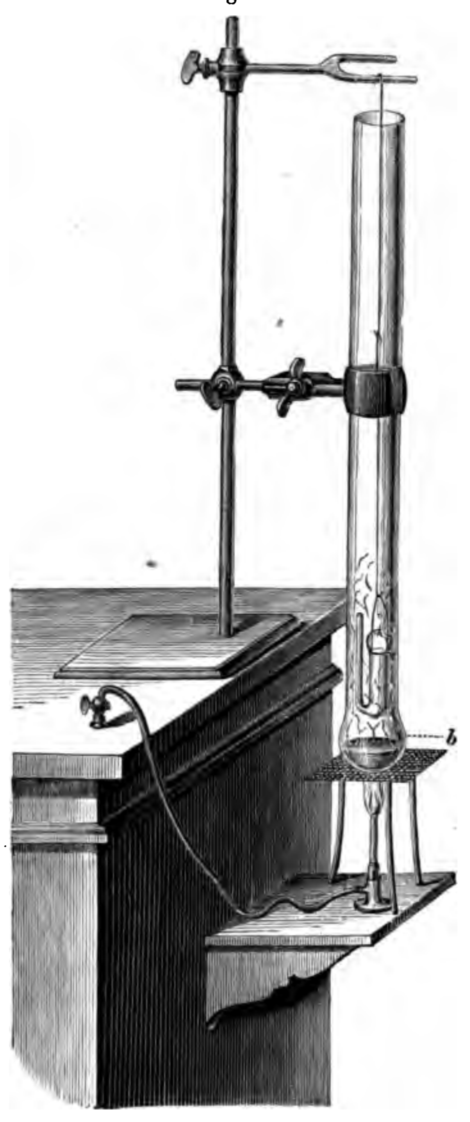
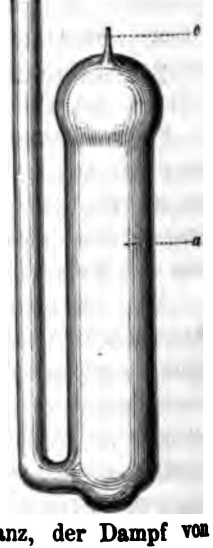


Fig. 43.



der Substanz, der Dampf von Wasser, Anilin, Aethyl- oder Amylbenzoat, für noch höhere Temperaturen Diphenylamin. Die Heizflüssigkeit, von welcher man nur 50 — 60 cc bedarf, kommt in den dünnwandigen Kolben b (Fig. 42) dessen Kugel circa 80 cc fasst, während der Hals bei einer Länge von 750 mm einen Durchmesser von 42 mm hat. Das aus dünnem Glase gefertigte Gefäss a, in welches die zu untersuchende Substanz und das Quecksilber gebracht wird und welches circa 35 cc fasst, ist in Fig. 43 abgebildet.

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin, 10, 2068.

Das schmälere Schenkelrohr hat eine lichte Weite von 6 mm. Um es in verticaler Stellung in den Dampfmantel einhängen zu können, wird ein dünner Draht in der in der Figur 42 angedeuteten Art um dasselbe geschlungen und dieser an einen hakenförmig gebogenen starken Draht gehängt, welcher an einem Stativ befestigt wird. Bei Ausführung der Bestimmung wird die Substanz, von welcher einige Centigramme genügen, wenn sie flüssig ist, in einem Hofmann'schen Fläschchen, wenn fest, im offenen Eimerchen abgewogen, in den Glasapparat a eingeführt und nun dieser mit der Substanz auf der Tarirwage bis auf Decigramme genau gewogen. Der Glasapparat wird darauf mit Quecksilber gefüllt, die Capillare bei c zugeschmolzen und, nachdem er abermals gewogen, an dem Drahthalter in den Kolben eingeführt.

Die Flüssigkeit im Kolben wird nun zum Sieden erhitzt; dient Wasser zur Heizung, so entweicht dieses theilweise, höher siedende Flüssigkeiten, wie Anilin etc., condensiren sich wenige Centimeter über dem Quecksilbergefäss. Sobald längere Zeit kein Quecksilber mehr ausfliesst, hebt man den Apparat aus dem Kolben und wägt ihn nach dem Erkalten abermals bis auf Decigramme. Nachdem Barometerstand und Anfangstemperatur des Quecksilbers ermittelt sind, ist noch die wirksame Quecksilbersäule im Schenkelrohr zu messen. Man öffnet zu diesem Zweck die Capillare bei c, bewirkt durch geeignetes Neigen des Apparates, dass sich das Schenkelrohr ganz mit Quecksilber füllt und markirt nun den Stand des Quecksilbers im weiteren Schenkel durch einen Punkt mit der Schreibfeder. Die Höhendifferenz von diesem Punkte bis zum Ende des schmalen Schenkelrohrs wird bei Zimmertemperatur gemessen und zu der den Barometerstand angebenden Millimeterzahl addirt. Für die genaue Berechnung ermittelt man auch den Inhalt des Fläschchens, indem man die Menge des Quecksilbers, welche es fasst, bis auf die Decigramme wägt. Um das Glasgefäss a von neuem benutzen zu können, hat man nur für Erhaltung der Capillare c zu sorgen.

Die Berechnung geschieht nach der Formel:

$$d = \frac{S \, . \, 760\,(1 + 0{,}00366\,T)\,13{,}59}{(P + p - s)\,0{,}001293\,[(a + q)\,(1 + 0{,}0000303\,\{T - t\}) - r\,(1 + 0{,}00018\,\{T - t\})]\,[1 + 0{,}00018\,t]}$$

Es ist hierbei:

S: das Gewicht der angewandten Substanz.

T: die Dampftemperatur.

t: die Zimmertemperatur.

P: der Barometerstand (auf 0^0 reducirt).

p: die wirksame Quecksilbersäule.
s: die Tension der Quecksilberdämpfe bei der Dampftemperatur.
a: das Gewicht der angewandten Menge Quecksilber.
q: das Gewicht des Quecksilbers, welches das Eimerchen fasst.
r: das Gewicht des nach Beendigung des Versuchs in dem Schenkelapparat bleibenden Quecksilbers.

13,59 ist das spec. Gew. des Quecksilbers bei 0°,
0,0000303 der Ausdehnungscoëfficient des Glases,
0,00018 der des Quecksilbers (bei Temperaturen über 240° ist der letztere = 0,00019 zu setzen).

Zieht man die Constanten obiger Formel zu einer Zahl zusammen, so vereinfacht sich die Formel zu:

$$d = \frac{S \,.\, (1 + 0{,}00366\, T) \,.\, 7988000}{(P + p - s)\,[(a + q)\,(1 + 0{,}0000303\, \{T - t\}) - r\,(1 + 0{,}00018\, \{T - t\})]\,(1 + 0{,}00018\, t)}.$$

Die Dampftemperatur braucht beim Versuch nicht festgestellt zu werden, da die Siedepunkte der Heizflüssigkeiten bekannt sind. Bei Anwendung von Amylbenzoatdampf ist die Dampftemperatur = 253°, bei Diphenylamindampf = 290° zu setzen, wie Meyer durch besondere Versuche ermittelt hat. Da nämlich die Siedepunkte dieser Flüssigkeiten von dem des Quecksilbers nicht allzuweit entfernt sind, und nach den neuen Versuchen von Naumann die Siedepunkte von Gemengen mit einander nicht mischbarer Flüssigkeiten eine nicht unerhebliche Depression gegen die der einzelnen Substanzen zeigen, so schien es nicht erlaubt, bei den genannten beiden Körpern den Einfluss des in die Heizflüssigkeit ergossenen Quecksilbers zu vernachlässigen. Es wurden daher die beiden angeführten Temperaturgrade ein für alle Mal festgestellt. Die Tensionen des Quecksilbers, welche Regnault bekanntlich für die Angaben des Luftthermometers bestimmt hat, wurden aus dessen bekannter Tabelle, mit Umrechnung für die Angaben des Quecksilberthermometers, durch Interpolation ermittelt.

Ueber eine Modification der Dumas'schen Methode der Dampfdichtebestimmung. J. Habermann*) schlägt vor die Dampfdichte nach Dumas' Methode bei vermindertem Drucke zu bestimmen. Man erreicht dadurch:

1. Dass zur Bestimmung weniger als 1 g Substanz erforderlich ist.

*) Annalen der Chemie **187**, 341.

2. Dass die grösste Menge der angewendeten Snbstanz ohne irgend welche Schwierigkeit frei von aller Verunreinigung wiedergewonnen wird.
3. Dass die Bestimmung bei einer den Siedepunkt des Körpers niemals übersteigenden Temperatur ausgeführt werden kann.

Erforderlich sind ausser dem Glasballon eine mässig grosse dickwandige Kugelröhre, eine Wasserstrahlpumpe mit Quecksilbermanometer, ein Thermometer, ein Barometer und ein Oelbad.

Der Glasballon fasst zweckmässig 250—300 cc, kann indessen auch um ein Bedeutendes kleiner sein. Der Hals des gereinigten und getrockneten Ballons wird zu einer möglichst dickwandigen capillaren Röhre von etwa 2 mm Durchmesser und entsprechender Länge ausgezogen. Das Capillarrohr ist nahe am Ballon einmal und in einer gewissen Entfernung ein zweites Mal gebogen, genau wie es Fig. 5 auf Taf. V zeigt. Der Abstand beider Biegungen ist abhängig von der Grösse des Ballons und dem Halbmesser des Oelbades und soll so gewählt werden, dass die zweite Biegung, nach dem Versenken des Ballons in das Bad, noch über die Mündung des Gefässes, aber nahe am Rande desselben zu liegen kommt. An dieser Biegung ist das Capillarrohr bis auf 1 mm verengt. Auch die als Vorlage benutzte Kugelröhre ist im stumpfen Winkel gebogen. Der die Kugeln tragende Schenkel der Röhre ist an seinem Ende so ausgezogen, dass der dickwandige Kautschuckschlauch der Pumpe bequem darüber geschoben werden kann, während das Ende des anderen kürzeren Schenkels auf etwa 5 mm Länge mit einem nicht zu dünnwandigen Kautschukröhrchen von entsprechendem lichtem Durchmesser ausgefüttert ist.

Bei der Ausführung des Versuchs verfährt man zunächst genau in der von Dumas' angegebenen Weise. Hat man den etwa 1 g Substanz enthaltenden Ballon in das Oelbad versenkt, so muss die Biegung a des capillaren Halses in die Nähe des Gefässrandes, doch nicht über die Mündung des Gefässes zu liegen kommen. Das offene Ende der capillaren Röhre greift dabei über den Gefässrand hinaus, ohne denselben zu berühren und ist nach abwärts geneigt. Man verbindet das eine Ende der Kugelröhre mit der Pumpe und schiebt das mit Kautschuk gefütterte Ende derselben so weit über den capillaren Hals des Ballons, dass das Ende desselben etwa 1 cm über die Kautschukfütterung in die Kugelröhre ragt. Die Stellung, welche die Kugelröhre dabei erlangt, ist aus der Abbildung zu ersehen.

Ist die Kautschukfütterung bei b entsprechend ausgeführt, ist ferner die Verbindung mit der Pumpe sorgfältig hergestellt und diese selbst von

guter Qualität, so ist der Apparat nun völlig luftdicht und man kann mit der Ausführung des Versuchs beginnen.

Man evacuirt bei kleinen Ballons bis auf etwa 500 mm bei grösseren bis auf 600 mm und darüber Manometeranzeige, sperrt durch entsprechende Stellung des Hahns d und darauf folgendes Abschliessen des Wasserzuflusses der Pumpe diese ab und beginnt mit dem Erhitzen.

Man erhitzt bis zum eintretenden Sieden der Flüssigkeit im Ballon ziemlich rasch und regulirt dann den Brenner so, dass die Temperatur des Bades in 1—2 Minuten um circa 1° C. steigt. Zeigt das in das Oelbad eingetauchte Thermometer eine Temperatur, welche um etwa 10—20° geringer ist, als der Siedepunkt der Substanz, so evacuirt man so weit, dass die mittlerweile in Folge der höheren Temperatur und Dampfentwicklung um einige Centimeter gesunkene Quecksilbersäule des Manometers wieder die ursprüngliche Höhe erreicht, und begiesst das aus dem Bade hervorragende capillare Rohr des Ballons bis zur Biegung a ohne Unterbrechung mit der Flüssigkeit des Bades.

Zeigt endlich das Thermometer des Oelbades die Siedetemperatur der Substanz, dann wird der Ballon bei c mit der Löthrohrflamme abgeschmolzen und gleichzeitig die Temperatur des Oelbades, sowie der Manometer- und Barometerstand notirt.

Ist der Stand des Manometers abgelesen, dann wird in die Vorlage Luft eingelassen und genau in der von Dumas angegebenen Weise weiter verfahren.

Bei Substanzen von ziemlich hoch liegendem Schmelzpunkte, welche auch beim Abkühlen rasch erstarren, wie etwa die Benzoësäure, ist es zweckmässig eine kleine Abänderung eintreten zu lassen. Man zieht dann den Hals des Ballons nicht capillar aus, sondern begnügt sich ihn an der Stelle, wo er im stumpfen Winkel das zweite Mal gebogen ist und wo er später zugeschmolzen werden soll, bis auf die früher angegebene Dimension zu verengen und verbindet das offene Ende des Ballons unmittelbar mit der Wasserstrahlpumpe. Es ist dann keine Gefahr vorhanden, dass das erstarrende Destillat den Röhrenhals völlig verstopft, da das Erstarren allein in dem schon ausser dem Bereich des Oelbades gelegenen Theil des Ballonhalses erfolgen kann, wo man dann leicht die Substanz durch eine Spirituslampe wieder zu verflüssigen vermag.

Bei der Berechnung ist nur zu bemerken, dass bei der Reduction des Volums von der Temperatur, bei welcher zugeschmolzen wurde, auf 0°

statt des hier zu berücksichtigenden Barometerstandes die Differenz aus **dem letzteren** und der Manometerablesung gesetzt werden muss.

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Bestimmung des Piperins. P. Cazeneuve und O. Caillol*) versuchten durch eine quantitative Bestimmung des Piperins etwaige Verfälschungen des Pfeffers nachzuweisen, allein es ergab sich, dass der Gehalt dieser Frucht an Piperin ein sehr variabler ist. Zur Extraction des Piperins setzt man zu dem gemahlenen Pfeffer sein doppeltes Gewicht gelöschten Kalk und so viel Wasser, dass ein dünner Brei entsteht. Nachdem die Mischung eine viertel Stunde gekocht hat, wobei das Piperin nicht zersetzt wird, trocknet man das Ganze im Wasserbade ein, bringt das Pulver in einen Verdrängungsapparat und erschöpft es mit Aether. Nach dem Abdestilliren des Aethers lässt man den Rückstand langsam an der Luft verdunsten. Das Piperin krystallisirt nach und nach heraus und wird durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist gereinigt. Zu jeder quantitativen Bestimmung benutzt man 10 g Pfefferpulver.

Sumatra lieferte im Mittel von 4 Sorten	8,10 %	Piperin.
Singapore, schwarzer	7,15 %	«
« weisser	9,15 %	«
Penang	5,24 %	«

Weisser Penang lieferte, ebenso wie der weisse Singapore, weit mehr Ausbeute als der schwarze, was beweist, dass das Piperin nicht in der Fruchthülle, sondern nur im Kern vorhanden ist.

Quantitative Bestimmung des Santonins in Chocolade-Santonin-Pastillen. Heintz**) gründet sein Verfahren darauf, dass käufliches Benzin (spec. Gew. bei 13° C. = 0,706) bei 15° C. das Santonin, selbst bei öfterem Schütteln fast gar nicht löst, während es bekanntlich vom Chloroform sehr leicht aufgenommen wird. — Etwa 4—6 Pastillen werden zerrieben und mit 50—60 g Benzin tüchtig geschüttelt. Man filtrirt in der Art, dass das Filter immer nur $^1/_3$ gefüllt ist und wäscht wiederholt mit Benzin so aus, dass man letzteres von oben auf den Rand des Filters giesst. Nach dem Abtropfen wird der Trichter auf eine neue trockene Flasche gesetzt und der mit Benzin noch angefeuchtete Rückstand mit Chloroform etwa 6—8 mal ausgezogen. Der Chloroformauszug wird in einem tarirten Uhrglase bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet und der

*) Bullet. de la Soc. chim. de Paris 1877 p. 290.

) Pharm. Zeitschr. f. Russland **16, 342.

Rückstand gewogen. Ganz rein ist dieses Santonin nicht, jedoch ist die Menge fremder Beimischungen ohne Einfluss auf die Bestimmung des Gewichtes, wie der Verf. durch Gegenproben ohne Santonin gefunden hat.

Bestimmung der Hippursäure. G. Bunge und O. Schmiedeberg*) benutzen zur Abscheidung der Hippursäure und Benzoësäure aus Geweben und Flüssigkeiten den Essigäther. Aus den Geweben wird in gewöhnlicher Weise ein eiweissfreies Extract hergestellt, dieses mit Alkohol ausgezogen, der Auszug verdunstet, der Rückstand stark mit Salzsäure angesäuert und dann mit Essigäther ausgeschüttelt. Beim Verdunsten desselben bleibt ein Gemenge von Benzoësäure, Hippursäure und Fett zurück. Die Trennung dieser Substanzen geschieht durch Behandlung mit Petroleumäther, der Benzoësäure und Fett mit Leichtigkeit löst, dagegen Hippursäure zurücklässt. Letztere wird sodann aus heissem Wasser, unter Zusatz von etwas Kohle, umkrystallisirt. Zur Reinigung sehr kleiner Mengen bindet man die Hippursäure an Zinkoxyd und zieht das hippursaure Zinkoxyd mit Alkohol, worin dasselbe löslich ist, aus. Die Genauigkeit der Methode ist durch zahlreiche Versuche belegt.

Eine neue Methode zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Glycose und des Quecksilbers. Zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Glycose empfiehlt H. Hager**) eine kochsalzhaltige Lösung von essigsaurem Quecksilberoxyd und bestimmt den Zucker durch Wägung des nach der Reduction ausgeschiedenen Quecksilberchlorürs. Die Reagenslösung wird wie folgt bereitet: 30 g rothes Quecksilberoxyd werden mit 30 g essigsaurem Natron zerrieben, in einem Kolben mit 25 g concentrirter Essigsäure übergossen, darauf mit 50 g Chlornatrium versetzt und endlich das Ganze zu einem Liter gelöst. An einem schattigen Ort in dicht verschlossenen Gefässen hält sich diese Lösung über Jahr und Tag.

Wird eine wässerige, saure oder neutrale Glycoselösung mit dem Reagens im Ueberschuss versetzt und entweder der Hitze des Wasserbades ausgesetzt oder über freiem Feuer gekocht, so scheidet sich Quecksilberchlorür aus. Es ist nothwendig, dass die Flüssigkeit während des Kochens sauer bleibt, denn im anderen Falle scheidet sich neben dem Calomel auch metallisches Quecksilber aus und der Bodensatz ist nicht weiss, sondern grau. Die Reaction ist beendet, wenn nach einer ein- bis zweistündigen

*) Centralblatt f. d. med. Wissensch. 1877, p. 487.

**) Pharm. Centralhalle 18, 313.

Erhitzung einige klar abgegossene Tropfen der Flüssigkeit durch Ammon noch getrübt werden, das Reagens also im Ueberschuss vorhanden ist und die abfiltrirte Flüssigkeit beim weiteren Kochen keinen Calomel mehr ausscheidet. Das Kochen geschieht in einem Kolben, welchem man mit einem durchbohrten Stopfen ein 10—15 cm langes Glasrohr aufgesetzt hat, um auf diese Weise das Verdampfen der Essigsäure zu verhindern. 2 Aeq. Glycose (2 . 180 = 360) erfordern 18 Aeq. Quecksilberoxyd (18 . 108 = 1944) und liefern 9 Aeq. Quecksilberchlorür (235,5 . 9 = 2119,5); oder 1 g Glycose erfordert 5,4 g Quecksilberoxyd und liefert 5,88 g Quecksilberchlorür. Da das Reagens im Ueberschuss auf die Glycose einwirken muss, so sind auf 1 g Glycose mehr denn 180 cc der Reagenslösung zu verwenden.

Das vorgeschriebene Reagens verhält sich indifferent gegen Rohrzucker, Glycerin, arabisches Gummi, Dextrin und Harnsäure. Zur Bestimmung des Harnzuckers im Urin lässt es sich nicht verwenden, da der Harn Substanzen enthält, die ebenfalls reducirend wirken. Es ist selbstverständlich, dass diese Methode auch umgekehrt zur Bestimmung des Quecksilbers dienen kann.

Das abgeschiedene Quecksilberchlorür kann ohne Nachtheil, wenn die Zweckmässigkeit vorliegt, mit verdünnter Salzsäure (5 %) gewaschen werden. Hager wäscht es zuerst mit stark verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser, zuletzt mit Weingeist und wägt es nach dem Trocknen im Wasserbade.

Das gefundene Gewicht des Quecksilberchlorürs ergibt, dividirt durch 5,88 die Menge der Glycose und dividirt durch 6,19 die Menge Saccharose, welche durch Säuren in Glycose umgesetzt ist.

Bestimmung des Glycerins und Hopfenharzes im Biere. Victor Griessmayer*) empfiehlt zur Bestimmung des Glycerins und Hopfenharzes im Biere das folgende Verfahren:

300 cc Bier werden langsam im Wasserbade auf $^1/_3$ = 100 cc eingedampft.

Man bringt den Rest in einen $^1/_2$ Literkolben mit engem Halse und dazu das doppelte Volumen Petroleumäther (200 cc). Man verschliesst nun den Kolben mit Daumen oder Stopfen und schüttelt 3—4 mal immer 5 Minuten ordentlich durch, lässt circa 3 Stunden absetzen und bringt nun die ganze Flüssigkeit in einen geräumigen Scheidetrichter.

*) Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft **11**, 292. Vom Verf. eingeschickt.

Hier bleibt sie ungefähr 3—4 Stunden. Dann lässt man die untere braune Flüssigkeit wieder in den $^1/_2$ Literkolben laufen. Die obere gelatinöse Masse nebst dem überschüssigen Petroleumäther bringt man in eine tarirte Glasschale und überlässt sie zunächst sich selbst.

Die Flüssigkeit im $^1/_2$ Literkolben wird wiederum mit neuen Mengen (200 cc) Petroleumäther behandelt wie oben, dann wieder in den Scheidetrichter gebracht, und nach 4—5 Stunden die untere, nun von Hopfenbestandtheilen befreite Flüssigkeit in den $^1/_2$ Literkolben abgelassen und sofort mit Barytwasser oder besser mit Baryumalkoholat alkalisch gemacht.

Aus der Glasschale, in welcher sich mittlerweile der überschüssige Petroleumäther vom ausgeschiedenen Hopfenharz scharf getrennt hat, wird ersterer abgegossen und nunmehr die im Scheidetrichter restirende Masse hineingebracht.

Nach einigem Stehen giesst man die Flüssigkeit (Petroleumäther und Spülwasser) ab, bringt die Schale auf's Wasserbad und beendigt die Trocknung über Schwefelsäure. Man wägt, zieht die Tara ab und findet so den Gehalt des Bieres an Hopfenharzen. Die im $^1/_2$ Literkolben befindliche alkalische Flüssigkeit wird nun in analoger Weise mit dem doppelten Volum einer Mischung von 2 Theilen absolutem Alkohol und 3 Theilen Aethyläther geschüttelt und geschieden. Die wasserhelle ätherische Flüssigkeit bringt man in ein Glaskölbchen und sofort in's Wasserbad, bis aller Aether verdunstet ist. Inzwischen wird die restirende Flüssigkeit nochmals mit derselben Menge obiger Aether-Alkohol-Mischung behandelt und die nach dem Ablassen der braunen Flüssigkeit im Scheidetrichter übrig bleibende Glycerinlösung in das Glaskölbchen von der ersten Beschickung hinzugebracht — wiederum aller Aether auf dem Wasserbade verdunstet und nun die restirende alkoholische Flüssigkeit successive in eine tarirte Porzellanschale eingetragen, deren Inhalt auf dem Wasserbade so vorsichtig eingeengt wird, dass die Concentration bis zur zähflüssigen Consistenz circa 15—20 Stunden erfordert. Dann bringt man die Schale unter den Recipienten über Schwefelsäure oder wasserfreie Phosphorsäure und wägt nach 2 Tagen. Nach Abzug der Tara hat man das Gewicht des Glycerins.

Motive. Das Glycerin ist in Aether nicht unlöslich, zumal nicht aus alkalischer Lösung, wohl aber aus saurer.

Auch von Amylalkohol und Essigäther wird es aus allen Lösungen etwas aufgenommen. Nicht aber von Petroleumäther, in welchem hingegen die Hopfenbestandtheile löslich sind.

Untersuchungen über optisches Drehungsvermögen. H. Landolt*) liefert eine sehr ausführliche erste Abhandlung über die Ermittelung der specifischen Rotation activer Substanzen. Da die Arbeit einen Auszug nicht gestattet, so muss ich mich damit begnügen auf das Original zu verweisen.

Zur Milchanalyse. Auf das Verhalten der Milch zu Thonplatten gründet J. Lehmann**) eine neue Methode der Caseïn- und Fettbestimmung in der Milch.

Geeignete Thonplatten werden, nachdem sie einige Zeit bis auf oder über 100° erhitzt und wieder abgekühlt worden waren, bei schräger Haltung auf der glatten Oberfläche mit einem dünnen Strahl Wasser schnell übergossen und auf ein verhältnissmässig weites Glasgefäss gesetzt, dessen Boden mit einer dünnen Schicht concentrirter Schwefelsäure bedeckt ist. Die zu untersuchende Milch wird dann, nach vorheriger Verdünnung mit genau der gleichen Gewichtsmenge destillirten Wassers, vermittelst eines kleinen Spritzglases vorsichtig und in vollem Zusammenhange auf den mittleren Theil der Platte aufgetragen und, um Verdampfung zu vermeiden, mit einem glattrandigen Glasschälchen bedeckt.***)

Zur Bestimmung des Gewichtes der zu untersuchenden Milch wird vor und nach ihrem Auftragen das Spritzglas gewogen. Es genügen circa 9—10 g verdünnter Milch, um ein ganz sicheres analytisches Resultat zu erhalten. Damit man einen Anhaltspunkt habe, nicht viel mehr oder weniger Milch zu nehmen, hat der Verf. Spritzgläser in Cubikcentimeter-Theilung mit eingebrannten, schwarzen Linien herstellen lassen.

Das Serum von der oben angegebenen Menge verdünnter Milch wird schon nach Verlauf von 1—2 Stunden derartig von der Platte eingesogen, dass man den aus Caseïn und Fett bestehenden Rückstand vermittelst eines von L. zu diesem speciellen Zweck angegebenen, starken, an der unteren Seite gut zugeschärften Hornspatels abnehmen und in ein gewogenes Uhrschälchen bringen kann. Dieser Rückstand wird dann bei 105° C. im Luftbade getrocknet — was stets nach 2 Stunden vollständig erfolgt ist — und gewogen. Man erhält auf diese Weise die gesammte Menge Caseïn und Fett als Trockensubstanz. Um darin jene beiden Be-

---

*) Annalen d. Chemie **189**, 241.

**) Berichte d. K. b. Akademie d. Wissenschaften zu München 1877. Vom Verfasser eingeschickt.

***) Diese Operationen sind zur vollständigen Absaugung des Serums unbedingt erforderlich. Theilweise Verdampfung der Milch an freier Luft ist zu vermeiden.

standtheile getrennt zu bestimmen, wird die Trockensubstanz, ohne sie vorher pulverisirt zu haben, vermittelst einer Pincette auf ein gewogenes, bei 105⁰ getrocknetes Filter gebracht und zuerst mit einer kleinen Menge Aether abgewaschen. Ist dies geschehen, so bringt man sie in einen kleinen, glatten, mit Ausguss versehenen Glasmörser und pulverisirt sie unter Einfluss einiger Tropfen absoluten Alkohols auf's feinste, setzt nun Aether zu, spült sie damit auf das Filter und wäscht sie bis zu ihrer vollständigen Befreiung vom Fett aus. Nach Verdampfung des abfiltrirten, alkoholhaltigen Aethers bleibt in dem vorher gewogenen Kölbchen das Fett zurück, was nach genügendem Austrocknen gewogen wird.

Um das Caseïn zu bestimmen, braucht man nur das Filter plus Rückstand wieder bei der oben angegebenen Temperatur so lange auszutrocknen, bis es nicht mehr an Gewicht verliert. Da aber in dem Caseïn noch ziemlich beträchtliche Antheile von Asche enthalten sind, so muss auch diese speciell bestimmt und in Abrechnung gebracht werden. Das auf angegebene Weise erhaltene Caseïn ergibt bei der Verbrennung mit Natronkalk, auf aschenfreie Substanz berechnet, im Mittel 15,57 % Stickstoff. Bei vergleichenden Versuchen mit der Methode von Hoppe-Seyler wird nach dem Verfahren von L. stets etwas mehr Caseïn erhalten und zwar um so viel mehr, als nach jener Methode durch Auswaschen des mit Essigsäure erzeugten Niederschlags wieder löslich wird. Ausserdem sind, wie Verf. gefunden hat, in dem Caseïn nach Hoppe-Seyler stets im Durchschnitt noch 1,8 % Asche, welche man bis jetzt gar nicht berücksichtigt hatte.

In wie weit die neue Art der Bestimmung des Fettes und Caseïns geeignet ist, den analytischen Anforderungen zu entsprechen, wird aus beifolgender Zusammenstellung der Resultate ersichtlich werden, welche bei der Untersuchung verschiedener Milchproben sowohl nach Lehmann's als auch gleichzeitig nach der bis jetzt allgemein üblichen Methode*) erzielt wurden.

*) Fettbestimmungen durch Eindampfen der Milch mit Seesand oder Marmorpulver, Trocknen des Rückstandes bei 100⁰ C. und 6stündiges Ausziehen desselben mit Aether im Verdrängungsapparat mit Rückflusskühler.

Caseïnbestimmungen durch Ausfällen mit Essigsäure nach Hoppe-Seyler's Vorschrift (Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse von demselben, 4. Auflage, p. 434), jedoch mit dem Unterschiede, dass noch die Asche im Caseïn bestimmt und in Abrechnung gebracht wurde.

A. Fettbestimmungen

in den Milchpr.	nach der gewöhnl. Methode	auf Thonplatten von geeigneter Porosität	Differenz
II	2,97 %	3,01 %	plus 0,04
IIb	2,04 «	1,99 «	minus 0,05
III	3,58 «	3,58 «	— —
IIIb	3,30 «	3,26 «	minus 0,04
		auf Thonplatten von zu grosser Porosität	
I	2,92 «	2,28 %	« 0,64
IV	3,10 «	2,47 «	« 0,63
V	3,24 «	2,46 «	« 0,78
VI	3,10 «	2,73 «	« 0,37

Beim Vergleich der beiden vorderen Zahlenreihen der ersten Abtheilung wird ersichtlich, dass die auf zweckentsprechenden Thonplatten erzielten Resultate im Vergleich zu den nach der gewöhnlichen Methode erhaltenen kaum beachtenswerthe Differenzen ergeben. Aber auch diese werden sich — wenn es überhaupt noch nöthig sein sollte — durch weitere Ausbildung dieser Methode vermeiden lassen.

B. Caseïnbestimmungen

in den Milchproben No.	nach Hoppe-Seyler	auf Thonplatten	Differenz
I	2,85	3,11 %	plus 0,26
II	2,52	2,93 «	« 0,41
III	2,42	3,04 «	« 0,62
IV	2,36	2,51 «	« 0,15
V	2,43	2,49 «	« 0,06
VI	2,24	2,53 «	« 0,29

Demnach wird auf Thonplatten stets eine grössere Caseïnmenge gefunden, als durch Ausscheidung mit Essigsäure; es fragt sich daher, welche Resultate die richtigeren seien. Um darüber entscheiden zu können, schien es erforderlich, den Stickstoffgehalt der Trockensubstanz der einzelnen Milchproben und in den letzteren gleichzeitig auch das Albumin und im Filtrat von diesem den restirenden Stickstoff*) zu bestimmen. Berechnet man nach diesem analytischen Befund das Caseïn zu 15.7 % Stickstoff und das Albumin zu 15,5 %, addirt die auf diese Weise gefundenen Mengen Stickstoff zu den restirenden, so muss sich

*) Der Stickstoff im Filtrat vom Albumin ist jedenfalls in der Form von Peptonen und in Spuren als Harnstoff, Kreatin, Kreatinin, Leucin und Tyrosin ursprünglich in der Milch enthalten.

annähernd dieselbe Menge Stickstoff wie bei der directen Bestimmung des gesammten Stickstoffs in der Milch ergeben. Verf. hat dies mit vier der obigen Milchproben durchgeführt:

Milchpr.		nach Hoppe-Seyler		Stickstoff	auf Thonplatten		Stickstoff
I.	Caseïn	2,85	=	0,447	3,11	=	0,488 %
	Albumin	0,330	=	0,051	. . . .		0,051 «
	Restird. Stickstoff			0,055	. . . .		0,055 «
	Stickstoff in Summa . . .		=	0,553 %	. . . .		0,594 %
	Stickstoff*) in der Milch . .		=	0,599 «	. . . .		0,599 «
	Differenz		minus	0,046 %	. .	minus	0,005 %
II.	Caseïn	2,52	=	0,396	2,93	=	0,460 %
	Albumin	0,327	=	0,051	. . . .		0,051 «
	Restird. Stickstoff . . .		=	0,055	. . . .		0,055 «
	Stickstoff in Summa . . .		=	0,502 %	. . . .		0,566 %
	Stickstoff in der Milch . .		=	0,620 «	. . . .		0,620 «
	Differenz		minus	0,118 %	. .	minus	0,054 %
III.	Caseïn	2,42	=	0,379	3,04	=	0,477 %
	Albumin	0,66	=	0,102	. . .	=	0,102 «
	Restird. Stickstoff . . .		=	0,050	. . .	=	0,050 «
	Stickstoff in Summa . . .		=	0,531 %	. . . .		0,629 %
	Stickstoff in der Milch . .		=	0,585 «	. . . .		0,585 «
	Differenz		minus	0,054 «	. .	plus	0,044 «
IV.	Caseïn	2,24	=	0,352	2,53	=	0,397 %
	Albumin	0,67	=	0,104	. . . .	=	0,104 «
	Restird. Stickstoff . . .		=	0,040	. . .	=	0,040 «
	Stickstoff in Summa . . .		=	0,496 %	. . . .		0,541 %
	Stickstoff in der Milch . .		=	0,530 «	. . . .		0,530 «
	Differenz		minus	0,034 %	. .	plus	0,011 %

Aus diesem analytischen Befund und den darauf basirten Berechnungen wird ersichtlich, dass beide Methoden der Caseïnbestimmung ganz befriedigende Resultate ergeben. Denn nach Hoppe-Seyler betragen die Differenzen zwischen dem direct bestimmten und dem durch Berechnung gefundenen Stickstoff 0,034 bis 0,118 %, im Mittel 0,063 %, nach Lehmann's Methode jedoch nur 0,005 bis 0,054 %, im Mittel 0,028 % Stickstoff.

*) Der Stickstoff in der Milch wurde durch Verbrennen der Milchtrockensubstanz mit Natronkalk bestimmt.

IV. Specielle analytische Methoden.

Von

H. Fresenius und **C. Neubauer.**

Auf Lebensmittel, Handel, Industrie, Agricultur und Pharmacie bezügliche.

Von

H. Fresenius.

Zur Prüfung von Brunnenwasser auf eine Verunreinigung durch euchtgas, vermischt C. Himly*) eine grössere Probe desselben mit hlorwasser, setzt kurze Zeit dem Sonnenlichte aus und entfernt das erschüssige Chlor durch Schütteln mit Quecksilberoxyd. Lässt sich nn, eventuell nach partieller Destillation, ein Geruch nach Elaylchlorür ler ähnlichen Chlorkohlenwasserstoffen wahrnehmen, so ist eine Verunreinigung des betreffenden Wassers durch Leuchtgas erwiesen.

Ueber die betrügerische Färbung der Weine hat Arm. Gauier**) eine sehr ausführliche Abhandlung veröffentlicht, die einen uszug nicht wohl erlaubt, weshalb ich mich mit dem Hinweise auf eselbe begnügen muss.

Zur Erkennung und Bestimmung des Säuregehaltes in fetten len. M. Burstyn hat bereits früher***) eine maassanalytische Meode zur Bestimmung des Säuregehaltes in fetten Oelen angegeben. euerdings empfiehlt derselbe †) auch eine aräometrische Methode, welche Folge ihrer leichten Ausführbarkeit auch den Nichtchemiker in den and setzen soll, den Säuregehalt eines Oeles zu bestimmen.

Ein mit Glasstöpsel verschliessbarer Cylinder wird mit 100 CC. des l untersuchenden Oeles und 100 CC. 88—90 procentigen Alkohols gellt, geschlossen, tüchtig geschüttelt und dann stehen gelassen. Nach —3 Stunden Ruhe scheidet sich der Alkohol, welcher nun die freien uren und eine geringe Menge des Oeles gelöst enthält, über dem Oele lar ab. Neben diesen Cylinder stellt man dann einen möglichst gleichen,

*) Untersuchungen u. Arbeiten aus dem chem. Universitäts-Laborat. Nr. I n Kiel von Prof. Dr. C. Himly (Separatabdruck aus d. Chronik d. Universität Kiel v. J. 1876) Kiel 1877 p. 8. Vom Verfasser eingesandt.

) Bull. soc. chim. de Paris **25, 435 ff; auch Dingler's pol. Journ. **222**, 372.

***) Diese Zeitschrift **11**, 283.

†) Dingler's pol. Journ. **217**, 314.

welcher mit demselben Alkohol gefüllt ist, von dem zur Waschung des Oeles genommen wurde. Ist der Alkohol über dem Oele geklärt, so senkt man das Aräometer zunächst in den reinen Alkohol und hierauf nach gehöriger Abtrocknung in den Waschalkohol, wie er über dem Oele schwimmt. Je grösser der Unterschied in den specifischen Gewichten gefunden wird, desto grösser ist der Säuregehalt des untersuchten Oeles. Natürlich müssen Aräometer und Cylinder so gewählt werden, dass ersteres im Waschalkohol schwimmen kann, ohne in das Oel zu dringen oder dasselbe zu berühren. Dadurch, dass die Bestimmungen des specifischen Gewichts im reinen Alkohol und im Waschalkohol gleichzeitig und unter gleichen Verhältnissen ausgeführt werden, fallen alle Correcturen weg, welche sonst in Folge von Temperaturänderungen etc. nöthig wären. Das Aräometer muss sehr empfindlich sein und Differenzen in den specifischen Gewichten, welche 2 Einheiten in der vierten Decimalstelle entsprechen, noch genau angeben. Die Scala desselben braucht nur die specifischen Gewichte von 0,825 bis 0,850 zu umfassen.*) Um die Ablesungen so einfach als möglich zu machen, könnte man die Theilung nach Graden vornehmen und den Grad entsprechend der mittleren Differenz der specifischen Gewichte als einen Säuregrad bezeichnen.**) Dadurch würde aber nur wieder eine neue Scala auf Kosten des allgemeinen Verständnisses geschaffen sein und es erscheint geeigneter, die Theilung an der Spindel wohl wie gewöhnlich nach specifischen Gewichten fortschreiten zu lassen, aber doch nur die zweite und dritte Decimalstelle an der Scala mit Ziffern zu notiren (die vierte Decimale an der Theilung ablesbar), damit nicht vierstellige Decimalen abgelesen werden müssen, was dem gewöhnlichen Praktiker doch immerhin einige Schwierigkeiten bereitet, namentlich dann, wenn die einzelnen

---

*) Der Mechaniker L. J. Kappeller in Wien fertigt solche Instrumente, welche bei grosser Genauigkeit auch eine solide Form besitzen.

**) Säuregrad eines Oeles nennt Burstyn gelegentlich der Besprechung seiner maassanalytischen Methode die Zahl, welche angibt, wie viel Cubikcentimeter Normalnatronlauge zur Neutralisation der in 100 cc des Oeles enthaltenen Säure erforderlich sind. Ein Oel von 3 Grad Säuregehalt wäre also ein solches, welches in 100 cc so viel freie Säure enthält, dass zur Neutralisation derselben 3 cc Normalnatronlauge erforderlich sind, also eine Säuremenge welche 3 . 36,5 = 109,5 mg Salzsäure entspricht. Nimmt man an, dass die Oelsäure vorherrscht, was wohl zumeist gerechtfertigt ist, und legt das Aequivalentgewicht derselben der Rechnung zu Grunde, so entspricht 1 Säuregrad etwa 0,28 Gew. Proc. Oelsäure.

ellen — wie es an der zarten Spindel immer der Fall sein muss — n einander getrennt notirt sind.

Es wird kaum möglich werden, durch künstliche Zusätze zum Oele e Angaben des Aräometers bezüglich des Säuregehaltes in günstigem nne zu beeinflussen, da die fragliche Substanz leichter als Alkohol und diesem sowohl als im Oele löslich sein müsste, ohne sich durch Ge- ch etc. im Voraus zu verrathen.

Die folgende Tabelle enthält eine Reihe von Aräometerablesungen, ie sie bei Prüfung verschiedener Oele gemacht wurden. Sie zeigt, dass s specifische Gewicht des Waschalkohols in dem Maasse gegen das des inen Alkohols steigt, als das behandelte Oel mehr Säuregehalt auf- eist.

Nummer des Oeles.	I	II	III	IV	V	VI
Durch Titrirung gefundener Säuregrad.	0,8	2,2	2,8	4,6	7,8	8,8
...meter-Ablesungen in: dem reinen Alkohol:	dem betreffenden Waschalkohol:					
0,8300	0,8324	0,8328	0,8330	0,8336	0,8345	0,8347
0,8320	—	0,8348	0,8350	—	—	—
0,8324	—	0,8352	0,8354	—	—	—
0,8328	0,8352	0,8356	0,8359	0,8366	—	—
0,8330	0,8354	—	—	0,8368	0,8374	0,8376
0,8336	0,8361	—	—	0,8374	0,8380	0,8382
0,8352	0,8377	0,8380	0,8382	0,8390	0,8398	0,8400
0,8356	—	0,8384	0,8387	—	—	—
0,8360	—	0,8388	0,8391	—	—	—
0,8416	0,8431	—	—	0,8444	0,8451	0,8453

Der Verfasser hat eine Tabelle aufgestellt, welche nach beiden Argu- nten (dem specifischen Gewichte des reinen und des Waschalkohols) möglichst kleinen Differenzen fortschreitend, sich von 0,5 bis 12 Säure- den erstreckt und für 88—90 procentigen Alkohol bei den gewöhnlich rrschenden mittleren Temperaturen Gültigkeit hat. Diese Tabelle wird lem Exemplar des Oelsäuremessers beigegeben.

Gustav Merz,*) welcher die beiden von Burstyn vorgeschlagenen Methoden zur Bestimmung des Säuregehaltes fetter Oele, sowohl die ältere maassanalytische, als auch die aräometrische, einer Prüfung unterzogen hat, findet, dass beide keine richtigen Resultate liefern können. Seinen Versuchen zu Folge wird nämlich einem ranzigen Oele durch Schütteln mit Weingeist keineswegs alle freie Säure entzogen;**) Oel und Weingeist theilen sich vielmehr in die vorhandene Säure, weil beide ein bedeutendes Lösungsvermögen für dieselbe besitzen. Complicirt wird der Vorgang noch dadurch, dass sich auch Oel in Weingeist und Weingeist in Oel auflöst. Die im Oele verbleibende, also nicht aufgefundene Säure ist aber keineswegs ein so geringer Bruchtheil, dass derselbe bei praktischen Proben übersehen werden dürfte, vielmehr kann, wie die Versuche von Merz ergeben haben, bei Oelen mit sehr hohem Säuregehalt bei einmaligem Waschen mehr als $^3/_4$ des Säuregehaltes im Oele verbleiben.

Merz hat deshalb das ursprünglich von Burstyn empfohlene Titrirverfahren folgendermaassen abgeändert.

Man bringt eine kleine Menge, etwa 2,5 cc, des zu untersuchenden Oeles mit dem fünf- bis zehnfachen Volum 90procentigen Weingeistes in ein circa 50 cc fassendes Fläschchen mit Glasstopfen, fügt etwas Curcumatinctur und dann unter fortwährendem Schütteln Normalnatronlauge resp. Natronlauge von bekanntem Gehalt zu, bis die Flüssigkeit nicht mehr citronengelb sondern röthlichgelb ist. So lange noch Säure im Oel ist, wird die durch Natronlauge tief braun gefärbte Flüssigkeit beim Schütteln wieder citronengelb; je mehr sich der Versuch dem Ende nähert, um so längeres Schütteln ist nöthig, diesen Farbenwechsel hervorzubringen und um so vorsichtiger muss man mit dem Zusatz von Natronlauge sein. Will man des nöthigen starken Schüttelns überhoben sein, so löst man das Oel in dem 5—10fachen Volum einer Mischung von etwa gleichen Theilen Aether und Alkohol. Ist nicht viel Natron erforderlich, so bleibt die Lösung klar und die Sättigung vollzieht sich bei einmaligem Umschwenken; ist der Zusatz von mehr Natron, also

*) Deutsche Industriezeitung 1877 p. 124 u. 135.

) In seiner neuesten Mittheilung (Dingler's pol. Journ. **217, 315) sagt Burstyn in einer Anmerkung: „Ich muss hier auch bemerken, dass bei sehr säurereichen Oelen durch eine einmalige Waschung nicht alle Säure in den Alkohol übergeht. Sofern es sich jedoch nur um praktische Proben handelt, genügt eine einmalige Waschung.“

auch von mehr Wasser nöthig, so erhält man eine trübe Flüssigkeit, die sich leicht wieder in zwei Schichten theilt; die Sättigung vollzieht sich aber viel rascher als ohne Aether. Zeigt der zu verwendende Alkohol oder Aether eine saure Reaction, so färbt man eine grössere Portion desselben mit Curcumin gelb und neutralisirt behutsam mit Natron bis zur goldgelben Farbe.

Durch besondere Versuche, bezüglich deren ich auf die Originalabhandlung verweise, hat Merz gezeigt, dass sich freie Säure neben neutralem Fett sicher und richtig titriren lässt. Die kleine Menge Natron, welche hinreicht eine mit Curcumin versetzte Auflösung von Fett in Aetheralkohol braun zu färben, wirkt nicht verseifend auf das Fett, selbst bei längerem Stehen und beim Erwärmen. — Handelt es sich nicht um die genaue Bestimmung, sondern nur um die Schätzung des Säuregehalts von Oelen, im Hinblick darauf, ob dieselben zur Verwendung als Maschinenschmieröle tauglich sind, so hält Merz auch die folgende einfache Probe für ausreichend.

Auf ein blank geputztes Zinkblech bringt man von jeder der zu vergleichenden Oelsorten einen von einem dünnen Glasstäbchen frei herabfallenden Tropfen. Alsdann setzt man das Blech etwa 1 1/2 Stunden lang einer Temperatur von 100° aus (durch Auflegen auf ein Wasserbad), lässt es hierauf mindestens 1/2 Stunde lang in der Kälte liegen und beobachtet nun das Aussehen des Zinkbleches und des Oeles. Gutes Provenceröl, z. B. von 3,5° Säure*), lässt das Zink völlig blank und bleibt selbst ganz unverändert (sogar bei viel längerem Erhitzen). Oele von 15 bis 20° Säuregehalt bleiben an der Oberfläche glänzend, aber das Zink verliert den Glanz und ist mit einem dünnen, matten, dunklen bis schwärzlichen Staub bedeckt. Oele von höherem Säuregehalt, 30—60°, bedecken sich mit einer trüben faltigen Haut und lagern auf dem Zink eine undurchsichtige, dicke, weisse, kleisterartige Schicht ab. Selbstverständlich machen sich auch Uebergänge zwischen den hervorgehobenen Säuregehalten bemerklich. So konnte von jeder der darum befragten Personen nach dem Aussehen der Oeltropfen und des Zinkes immer die dem Säuregehalt entsprechende richtige Reihenfolge von 9 Oelsorten (deren Gehalt an Säure 3,5°; 15,8°; 21,7°; 25,3°; 30,6°; 36,1° [2 Sorten]; 44,2° und 66,5° betrug) leicht herausgefunden werden. Noch nach mehreren Tagen zeigte jeder Tropfen sein charakteristisches Aussehen.

---

*) Die Grade sind die von Burstyn vorgeschlagenen.

Wiederhold*) empfiehlt zur Prüfung von Schmierölen auf freie Säure folgendes Verfahren.

Man bringt etwas Kupferoxydul oder statt dessen die überall leicht zu beschaffende, Kupferoxydul enthaltende Kupferasche der Kupferschmiede in ein weisses Gläschen und übergiesst dieselbe mit dem zu prüfenden Oele. Enthält dasselbe freie Fettsäuren oder von einer etwaigen Verfälschung des Oeles mit Harzöl herrührende Harzsäuren, so färbt sich das Oel in kurzer Zeit grün und zwar zuerst in einer der Kupferasche zunächst liegenden Schicht. Mässige Erwärmung befördert den Eintritt der Reaction. Die freien Fettsäuren zerlegen das Kupferoxydul in metallisches Kupfer und Kupferoxyd, welches letztere mit den betreffenden Säuren grünblau gefärbte Salze bildet, die sich mehr oder weniger in dem fetten Oele lösen und es entsprechend färben. Kupferoxyd an sich geht nur schwer mit den erwähnten Säuren Verbindungen ein.

H. Hager**) macht gelegentlich einer Besprechung des Burstyn'schen Oelsäuremessers sowie der von Burstyn und Merz vorgeschlagenen Titrirmethoden zur Bestimmung des Säuregehalts in fetten Oelen auf ein von ihm in seiner pharmaceutischen Praxis angegebenes Verfahren aufmerksam, welches seiner Ansicht nach in den meisten Fällen genügen dürfte.

Gleiche Volumina Oel und Natroncarbonatlösung (bereitet aus 1 Thl. krystallisirtem kohlensaurem Natron und 3 Thln. destillirtem Wasser) werden eine halbe Stunde unter wiederholtem Umschütteln im Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten gibt man etwas Petroleumäther dazu, schüttelt um und lässt absitzen. Die Oelschicht wird decantirt und der Petroleumäther durch Abdampfen beseitigt. Aus der wässerigen Flüssigkeit kann durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und heissem Wasser die Oelsäure abgeschieden werden.

Handelt es sich nur darum zu prüfen, ob ein Oel säurefrei ist oder nicht, so schüttelt man gleiche Volumina Oel und kalte Natroncarbonatlösung (bereitet wie oben angegeben) und stellt sie eine Viertelstunde an einen warmen Ort. Säurefreies Oel scheidet sich klar oder ziemlich klar ab, die Natroncarbonatlösung zwar etwas trübe, aber immer durchscheinend lassend. Bei Gegenwart von Fettsäure ist die Oelschicht wie die wässerige Schicht einer Emulsion ähnlich.

*) Wochenschr. d. Vereins deutscher Ingenieure 1877 p. 276 und Polytechn. Notizbl. **32**, 330.

) Pharm. Centralhalle **18, **145**.

chen Menge Aether, eventuell löst man die festen Fette in dem-
, sodann gibt man einen Tropfen alkoholischer Rosolsäurelösung
und titrirt nun mit alkoholischer Kalilauge unter Umschwenken
th. Es erfolgt hierbei nie eine Ausscheidung; ebensowenig hat
nöthig anhaltend zu schütteln wie beim Merz'schen Verfahren.
Die alkoholische Kalilauge stellt man sich natürlich am bequemsten
ss 1 cc = 1 Grad Säure ist. Verf. hält die Gradbezeichnung nach
tyn für sehr gut, da dieselbe einfach auszurechnen und für jeden
ndlich ist.

Die Bestimmung der salpetrigen Säure im Spiritus aetheris nitrosi
Th. Rosenbladt**) aus, indem er 10 cc des Präparates in einem
erkorkten Kölbchen von etwa 30 cc Inhalt bei mässiger Wärme mit
alkoholischer Aetzkalilösung zersetzt. Nach Beendigung der Re-
wird der Alkohol verdampft, darauf bringt man 10 cc concen-
Chlorammoniumlösung hinzu und verschliesst das Kölbchen mit
doppelt durchbohrten und mit Gasleitungsröhren versehenen Gummi-
n. Die eine dieser Röhren taucht in eine Wanne mit Kalilauge,
die andere wird zur vollständigen Verdrängung der Luft Kohlen-
eingeleitet. Nachdem der Apparat völlig von Luft befreit ist,
das Gasableitungsrohr mit einem mit Kalilauge gefüllten graduirten
ler in Verbindung gesetzt, und der Inhalt des Kölbchens erwärmt
gekocht, bis sich kein Stickstoff mehr entwickelt. Der letzte Rest
toff wird durch einen Kohlensäurestrom in das Messrohr über-
t. Schliesslich wird das Volum des Stickstoffes abgelesen und aus
lben die Menge des ursprünglich vorhanden gewesenen salpetrig-

Gewebes in eine 15 procentige Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, welche Spuren von salpetriger Säure enthält. Bei Anwesenheit von Phenol tritt schon in der Kälte eine intensive Rothfärbung ein.

Diese Reaction ist bekanntlich sehr empfindlich.*)

Die Prüfung des Copaiva-Balsams auf eine Verfälschung mit Ricinusöl und anderen fetten Oelen führt Muter**) in der Weise aus, dass er 3—4 g des zu prüfenden Balsams in einem trocknen Kölbchen mit 50 cc Alkohol und 5 g Aetznatron auf dem Wasserbade verseift. Nach vollständiger Lösung wird der Inhalt mit einer nicht zu kleinen Wassermenge in eine Schale gespült und auf dem Wasserbade auf ca. 400 cc eingeengt. Jetzt wird, um eine möglichst neutrale Lösung mit einem erheblichen Gehalt an schwefelsaurem Natron zu erzielen, verdünnte Schwefelsäure bis zur bleibenden Trübung, dann Natronlauge bis eben zur völligen Aufhellung zugefügt. Das Ganze wird darauf im Wasserbade unter beständigem Umrühren zur Trockne gebracht, und der Rückstand dreimal mit je 70 cc Aetherweingeist ausgezogen. Der verbleibende, auf einem Filter gesammelte Rückstand besteht, wenn der Balsam von fetten Oelen frei war, nur aus schwefelsaurem Natron.

Anderenfalls enthält er auch Natriumoleat. Man löst ihn in warmem Wasser, versetzt mit Salzsäure und stellt kalt. Bei reinem Balsam scheiden sich nur wenige bräunliche Harzflocken an der Oberfläche aus, eine ölige Schicht dagegen bei mit fettem Oel verfälschtem. Zur quantitativen Bestimmung fügt man eventuell 2 g trocknes weisses Wachs zu und erhitzt das Ganze, bis das Wachs mit der Oelsäure zusammenschmilzt. Nach dem Erkalten hat man einen festen, leicht abnehmbaren Kuchen, von dessen Gewicht man nach dem sorgfältigen Trocknen nur das Gewicht des Wachses abzuziehen braucht, um die Menge der im zugesetzten Verfälschungsmittel enthalten gewesenen Fettsäure zu finden.***)

---

*) Vergl. Dragendorff, die gerichtlich-chemische Ermittelung von Giften. 2. Aufl. p. 58. Dort heisst es: „Empfindlichkeit 1:200000."

**) New Remedies und Pharm. Zeitschr. f. Russland 16, 555.

***) Hinsichtlich anderer Methoden zur Entdeckung von Ricinusöl und anderen fetten Oelen im Copaivabalsam vergl. diese Zeitschr. 4, 260; 6, 469 und 13, 347.

siologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

C. Neubauer.

ue Methode zum Nachweis von Quecksilber in thierischen
Der Nachweis des Quecksilbers nach dieser von E. Lud-
ebenen Methode, erfordert drei Operationen: 1. Abscheidung
ers aus der dasselbe enthaltenden Flüssigkeit durch ein sehr
s Metall, mit dem das Quecksilber ein Amalgam liefert, wie
ler Kupfer; 2. Austreiben des Quecksilbers aus dem amal-
Metallpulver durch Erhitzen desselben in einem Luftstrom
3. Ueberführung des in entsprechender Weise condensirten
mpfes in das charakteristische, leicht erkennbare Quecksilber-
s Untersuchungsobject nicht flüssig, sondern fest, oder ent-
iges Untersuchungsobject Eiweisskörper in grösserer Menge,
genannten drei Operationen noch die Behandlung mit chlor-
und Salzsäure voraus, welche die Hauptmassen der orga-
anzen zerstören und das etwa vorhandene Quecksilber in
en soll.

llen des Quecksilbers bedient sich der Verf. entweder des
es, der das Zink im Zustande äusserst feiner Vertheilung
des Kupfers, welches aus einer schwach angesäuerten Lösung
riol durch Zinkstaub abgeschieden wurde. Da der Zink-
zu haben ist und sich in gut verschlossenen Gefässen be-
nverändert aufbewahren lässt, so wird man diesen im all-
Kupfer vorziehen, die Anwendung von Kupfer hat aber den
sich, dass beim Abdestilliren des Quecksilbers weniger Vor-
den ist, weil man das Verflüchtigen des Kupfers nicht zu
t, während bei der Anwendung von Zinkstaub mit dem
uch leicht Zink abdestillirt, wenn die Erhitzung nicht sehr
andhabt wird.

ie Versuche haben das übereinstimmende Resultat ergeben,
ünnten, mit Salzsäure schwach angesäuerten, wässrigen Lö-
Quecksilberchlorid, welche im Liter bis zu 0,006 g Queck-
n, das Quecksilber vollständig gefällt wird, wenn man in
solchen Lösung etwa 5 g Zinkstaub oder die entsprechende
fälltem Kupfer einträgt und bei einer Temperatur von etwa

n Med. Jahrbüchern 1. Heft 1877. Vom Verf. eingeschickt.

50 bis 60° während einer halben Minute heftig umrührt, so dass die Metalltheilchen mit der Flüssigkeit möglichst vielfach in Berührung kommen. In den von dem Metallpulver abfiltrirten Flüssigkeiten liess sich weder durch Elektrolyse noch durch abermalige Behandlung mit Zink oder Kupfer Quecksilber nachweisen. Dasselbe Resultat wurde erhalten, wenn statt Wasser zur Lösung des Quecksilberchlorides normaler Harn verwendet wurde. Eine vollständige Fällung des Quecksilbers wurde durch Zinkstaub auch schon bei gewöhnlicher Temperatur erzielt, wenn man die mit Salzsäure angesäuerten Lösungen des Quecksilberchlorides in Wasser oder in normalem Harn, oder die mit Essigsäure angesäuerte Lösung des Quecksilberchlorides in eiweisshaltigem Harn mit dem Metalle mehrere Minuten unter zeitweiligem heftigem Umrühren in Berührung liess.

Das Metallpulver setzt sich aus der sauren Flüssigkeit nach kurzer Zeit so vollständig ab, dass es ohne Verlust durch Decantation von der darüber stehenden Flüssigkeit getrennt werden kann; durch Erwärmen auf ungefähr 50—60° C. kann man dasselbe trocknen. Bei dieser Temperatur ist kein nachweisbarer Verlust von Quecksilber durch Verdampfen zu befürchten.

Die Trennung des Quecksilbers von dem zur Fällung benützten Zink oder Kupfer geschieht durch Erhitzen des trockenen Metallpulvers in einer entsprechend geformten Glasröhre, die Quecksilberdämpfe werden durch einen langsamen Luftstrom in einen engen Theil der Röhre übergeführt, wo sie sich condensiren; hier geschieht auch die Ueberführung des Quecksilbers in das rothe Jodid durch Behandeln mit Joddampf. Da in dem engen Röhrentheil das condensirte Quecksilber bei Anwendung eines langsamen Luftstromes während der Destillation auf einer kleinen Fläche sich condensirt, so lassen sich noch kleine Bruchtheile eines Milligramms von Quecksilber nach der Ueberführung in das Jodid leicht mit freiem Auge und noch besser natürlich unter dem Mikroskope erkennen.

Das Quecksilber lässt sich schon bei einer nicht sehr hohen Temperatur aus dem Zink oder Kupfer, mit dem es amalgamirt ist, abdestilliren. Wendet man Kupfer als Fällungsmittel an, so braucht man bei der Destillation keine besondere Sorgfalt auf die Regulirung der Temperatur zu verwenden; wenn aber Zink verwendet wurde, so darf die Hitze nicht zu sehr gesteigert werden, weil sonst Zink verdampft, die Zinkdämpfe im Luftstrome verbrennen und das bei der Verbrennung entstandene Zinkoxyd mit dem Luftstrom in den engen Theil der Röhre übergeführt wird; die kleinen Quecksilberkügelchen, welche sich dort zuerst

condensirt haben, werden dann von der verhältnissmässig grossen Menge des Zinkoxydes bedeckt und der weiteren Erkennung entzogen. Bei einiger Uebung hat man bald die Regulirung der Flammen des Erhitzungsapparates so gut erlernt, dass nichts vom Zink abdestillirt und nur das Quecksilber in den engen Röhrentheil übergeht.

Soll ein Harn auf Quecksilber untersucht werden, so verfährt man zweckmässig auf folgende Weise: Etwa 500 cc des Harnes werden mit 1—2 cc Salzsäure angesäuert, auf 50—60° C. in einem Kochbecher erwärmt und nun unter Umrühren ungefähr 5 g Zinkstaub oder die entsprechende Quantität von fein vertheiltem Kupfer eingetragen, das Umrühren wird während einer halben Minute fortgesetzt, worauf man die Flüssigkeit der Ruhe überlässt, damit sich das Metallpulver möglichst gut absetzen kann. Nach dem Sedimentiren wird die Flüssigkeit möglichst vollständig vom Niederschlage abgegossen, der letztere mit heissem Wasser auf ein kleines Filter gespült und dort mit heissem Wasser gut ausgewaschen. Das nasse Filter sammt dem Niederschlage wird vom Trichter genommen, auf eine flache Schale aus Glas oder Porzellan ausgebreitet und auf dieser der Wärme eines mässig geheizten Wasserbades ausgesetzt, wobei man Acht haben soll, dass die Temperatur nicht über 60° C. steigt, damit Verlust von Quecksilber durch Verdampfen vermieden wird. Hat man das Metallpulver mit einem Glasstabe auf dem Filter gut ausgebreitet, so ist dasselbe nach längstens einer Viertelstunde trocken und für die weitere Operation der Trennung des Quecksilbers vom Zink oder Kupfer geeignet.

Bei der Fällung des Quecksilbers aus quecksilberhaltigem Harn durch Zinkstaub oder fein vertheiltes Kupfer wird immer organische Substanz mitgefällt, welche selbst durch langes Waschen des Niederschlages nicht vollständig zu entfernen ist; beim Erhitzen des getrockneten Niederschlages erhält man dann theerartige Producte, welche sich in dem engen Theile der Destillationsröhre condensiren und den weiteren Nachweis des Quecksilbers sehr erschweren, ja oft unmöglich machen, indem die Kryställchen von Jodquecksilber mit dem braunen Theer bedeckt sind und ihre charakteristische Farbe nicht erkennen lassen. Diesem Uebelstande lässt sich sehr leicht dadurch begegnen, dass man das Gemenge von Luft, Quecksilberdampf und Theer über eine Schichte von glühendem Kupferoxyd streichen lässt, der Theer verbrennt und man erhält neben dem Quecksilber nur etwas Wasser in dem engen Röhrentheile. Zweckmässig wird die Anordnung so getroffen, dass man eine Spirale von Kupferdraht-

netz, welche durch Erhitzen an der Luft oberflächlich oxydirt ist, an die Stelle des Destillationsrohres bringt, wo sich dasselbe verengt. Die nebenstehende Figur zeigt die Form und die Füllung des Destillationsrohres.

Fig. 44.

b′ e b a′ d c a

Dasselbe ist aus einem Stück Verbrennungsrohr angefertigt, welches einen inneren Durchmesser von 12 mm hat. a a′ hat eine Länge von 22—25 cm; zwischen a′ und b ist das Rohr zu Federkieldicke verjüngt, b entspricht nahezu der ursprünglichen Weite des Verbrennungsrohres, das Capillarrohr zwischen b und b′ ist ungefähr 12 cm lang und soll nicht zu eng sein, es soll zwischen 1 und 1,5 mm inneren Durchmesser haben.

In dieses Destillationsrohr wird zuerst ein kleiner lockerer Pfropf aus Asbest bis nach a′ vorgeschoben (derselbe soll verhindern, dass Theilchen von der Kupferspirale und von dem Metallpulver nach b und in das Capillarrohr gelangen), hierauf folgt die oberflächlich oxydirte Spirale von Kupferdrahtnetz, 5 cm lang und so dick, dass sie das Lumen der Röhre ausfüllt, endlich das Metallpulver, aus dem das Quecksilber abzudestilliren ist; dieses wird nach dem Trocknen vom Filter in ein Metallschiffchen gebracht, welches an einem dicken Drahte befestigt ist; durch Einführen des Schiffchens in das Rohr, Umkehren und vorsichtiges Herausziehen lässt sich das Metallpulver leicht in die Röhre auf ein kleines Häufchen bringen, wie dies in der Figur bei c angedeutet ist. Bei a ist das Rohr mit einem durchbohrten Stöpsel verschlossen, der ein Röhrchen enthält, welches mit einem Gasometer in Verbindung steht, der den Luftstrom liefert.

Die Erhitzung wird zweckmässig in einem Verbrennungsofen vorgenommen; selbstverständlich ist jeder Verbrennungsofen dazu geeignet, ein kurzer mit 6—8 Brennern bietet natürlich manche Bequemlichkeit in der Handhabung, die bei einem gewöhnlichen langen Ofen vermisst wird.

Die Röhre wird nun so in den Ofen eingelegt, dass die Verengerung zwischen a′ und b schon aus dem Ofen hervorragt. Zuerst wird die Stelle, wo der Asbestpfropf und die benachbarte Kupferspirale liegen, zur schwachen Rothgluth erhitzt und sofort der langsame Luftstrom durch

das Rohr geleitet, der bis zum Ende der Operation andauert; ist die Spirale bereits glühend geworden, so erhitzt man mit einem Brenner knapp hinter c zwischen c und a um das Condensiren von Quecksilberdampf an dieser Stelle zu verhindern, hierauf wird die Stelle c, wo das quecksilberhaltige Zink oder Kupfer liegt, vorsichtig erhitzt; nach 10—15 Minuten dauerndem Erhitzen ist die Metallmasse oxydirt und das Quecksilber befindet sich in der Kugel b, in welcher sich anfangs zumeist auch etwas Wasser condensirt, das aber, wenn die Menge desselben nicht beträchtlich ist, durch den Luftstrom bald verdampft und fortgeführt wird. Nunmehr wird das Rohr so weit in den Verbrennungsofen geschoben, dass auch b erhitzt wird, damit das dort condensirte Quecksilber in die Capillarröhre e geschafft werde. Es wurde schon früher bemerkt, dass diese nicht zu enge sein soll, weil sonst viel Quecksilberdampf fortgerissen wird und weil, wenn sich irgend erheblichere Wassermengen condensiren, die Tropfen desselben das Capillarrohr ausfüllen und bei ihrer durch den Luftstrom bewirkten Fortbewegung die Quecksilberkügelchen mitreissen.

Ist das Quecksilber in das Capillarrohr überdestillirt, so wird die Erhitzung eingestellt, das Rohr aus dem Ofen entfernt und an der engen Stelle zwischen a′ und b durch einen Feilstrich zerschnitten, hierauf wird über b′ ein Kautschukschlauch geschoben und dieser mit irgend einem Aspirator verbunden, in b werden einige Milligramme reines Jod gebracht, und während man durch Erwärmen der Kugel b mit einer sehr kleinen Flamme das Jod zum Verdampfen bringt, wird mit dem Aspirator in der Richtung von b nach b′ Luft durch das Röhrchen gesaugt. Die mitgerissenen Joddämpfe verbinden sich mit dem Quecksilber, der Ueberschuss condensirt sich, wird aber bei fortgesetztem Luftstrom bald verdampft und weggeführt. War Quecksilber in dem Untersuchungsobjecte vorhanden, so wird man nun die charakteristischen rothen Krystalle von Jodquecksilber leicht bemerken, besonders wenn man das Röhrchen auf eine matte schwarze Fläche, am besten auf ein schwarzes Tuch legt. Bei äusserst geringen Quecksilbermengen ist das Metall bisweilen in dem Capillarrohr auf eine grössere Fläche zerstreut und die Jodquecksilberreaction wird dann undeutlich; in solchem Falle empfiehlt es sich das Rohr bei b mit dem Finger zu schliessen und die Hälfte des b zunächst gelegenen capillaren Theiles in der Richtung von b nach b′ sehr langsam durch eine kleine Flamme zu ziehen, wodurch die kleinen zerstreuten Mengen des Jodquecksilbers verdampft und an einer Stelle concentrirt

werden; ist das Jodid nach dem Condensiren gelb, so kann es durch nochmaliges Ueberleiten von etwas Joddampf in der schon beschriebenen Weise leicht in rothes Jodid verwandelt werden.

Ist das Untersuchungsobject nicht Harn, sondern ein Knochen, oder irgend ein festes Organ, so wird dasselbe zerkleinert, mit Salzsäure übergossen, erwärmt und durch successiven Zusatz von chlorsaurem Kali von der organischen Substanz befreit. Nach der Zerstörung und Lösung wird filtrirt, das Filtrat entsprechend verdünnt, wenn es sehr stark sauer ist, ein Theil der Säure mit Natronlauge neutralisirt und nun ist die Flüssigkeit zur weiteren Behandlung mit Zinkstaub oder Kupfer geeignet.

Um die Empfindlichkeit der beschriebenen Methode kennen zu lernen, hat der Verf. zahlreiche Versuche angestellt; es wurden wässrige Lösungen von Quecksilberchlorid, ferner Lösungen von Quecksilberchlorid in Harn, der sich bei einer vorausgegangenen Untersuchung als quecksilberfrei erwiesen hatte, ferner Mischungen verschiedener Organe, als Gehirn, Leber, Placenta*) mit Quecksilberchlorid verwendet, von welchem letzteren stets eine genau gemessene Menge seiner Lösung zugesetzt wurde, deren Gehalt bekannt war. Bei mehr als hundert derartigen Versuchen wurde stets das Quecksilber, wenn solches zugesetzt worden war, mit aller Deutlichkeit gefunden, u. z. in Mengen von 0,001 g, 0,0005 g, 0,0002 g, 0,0001 g, welche als Quecksilberchlorid in 500 cc Wasser oder Harn gelöst waren, ferner 0,001 g Quecksilber mit 380 g Leber, 0,001 g Quecksilber mit 750 g Gehirn, 0,001 g Quecksilber mit 800 g Gehirn, 0,0005 g Quecksilber mit 420 g Leber, 0,0005 g Quecksilber mit 510 g Placenta gemengt. Die Reactionen waren in allen genannten Fällen so deutlich, dass sich mit Sicherheit annehmen lässt, es würden auch noch bedeutend geringere Mengen von Quecksilber, als 0,0001 g, nach der beschriebenen Methode abgeschieden und erkannt werden können.

Da es von Interesse war, zu erfahren, wie viel von dem vorhandenen Quecksilber sich durch die Methode gewinnen lässt, so hat der Verf. auch viele quantitative Versuche mit gewogenen Mengen von Quecksilber angestellt. Nach der Abscheidung des Quecksilbers durch Zink oder Kupfer wurde das Metallpulver quantitativ über einen kleinen Pfropf von Glaswolle filtrirt, nach dem Trocknen in das Destillationsrohr gebracht und

*) Diese Organe wurden immer in zwei Hälften getheilt, die eine Hälfte wurde zuerst für sich allein untersucht und erst dann, wenn sich diese als quecksilberfrei erwies, die zweite mit Quecksilberchlorid gemengt und zur Abscheidung des Quecksilbers verwendet.

it Zinkstaub oder Kupfer nachgespült. Statt des Capillarrohres war ne nach abwärts gebogene Vorlage angebracht und im entgegengesetzten nde des Destillationsrohres befand sich ein Röhrchen mit kohlensaurem anganoxydul zur Erzeugung eines Gasstromes; dieses Röhrenende wurde ıch der Füllung vorsichtig zugeschmolzen. Das in der Vorlage angesammelte ıecksilber wurde mit Wasser, Alkohol, Aether nach einander gewaschen, ı Luftstrome bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und gewogen.

Bei sorgfältig geleiteten Versuchen, besonders wenn der Kohlensäure- :om recht langsam geführt wurde, betrugen die Verluste nur 0,4 bis % des angewendeten Quecksilbers, die absoluten Mengen des letzteren ıren 0,040 g, 0,060 g, 0,080 g, 0,100 g, 0,150 g, 0,200 g und 0,240 g. ar jedoch der Kohlensäurestrom etwas schneller, so zeigten sich be- utend grössere Verluste und zwar bis zu 6 % vom angewendeten Queck- ber; in solchen Fällen konnte man auch stets an dem äussersten Ende r Vorlage noch Kügelchen von Quecksilber unter dem Mikroskope er- ınnen und auch durch die Jodidprobe nachweisen; es war also offen- r durch den raschen Gasstrom Quecksilberdampf mit fortgerissen worden, r nicht Zeit fand, sich in der Vorlage zu condensiren und abzu- ȷern.

Seit nahezu einem Jahre ist die beschriebene Methode in Ludwig's ıboratorium vielfach zur Untersuchung thierischer Substanzen auf Queck- ber verwendet worden; namentlich haben die Herren Drn. L. Vajda d Paschkis, Assistenten an der Klinik des Herrn Prof. v. Sigmund, hlreiche derartige Untersuchungen mit Hülfe dieser Methode ausgeführt, ren Resultate demnächst zur Veröffentlichung gelangen werden. Verf. lbst hat im Harne von solchen Individuen, welche Quecksilbersalbe ein- rieben, ferner von solchen, die innerlich Quecksilberchlorid, Quecksilber- lid, Quecksilbercyanid, sowie phosphorsaures Quecksilber angewendet tten, endlich bei solchen, denen Quecksilberchlorid oder das von v. ımberger empfohlene Quecksilberalbuminat durch subcutane Injectio- n einverleibt worden war, mit seiner Methode stets ganz deutlich er- nnbare Mengen von Quecksilber nachweisen können, ohne dass es nöthig worden wäre, den Harn vorher mit chlorsaurem Kali und Salzsäure behandeln. Endlich sei noch erwähnt, dass in dem Unterschenkel- ochen, sowie in der Leber einer in diesem Herbste verstorbenen Frau, lche lange Zeit vor ihrem Tode grosse Mengen von Decoctum Zitt- ınni und Jodkalium innerlich genommen, ferner 12 Einreibungen mit ecksilbersalbe gebraucht hatte, Quecksilber gefunden wurde.

Ueber den Nachweis des Quecksilbers im Harn. Ausser einer Reihe von Versuchen über den Nachweis des Quecksilbers im Harn, die zu wenig befriedigenden Resultaten führten, hat A. Mayer*) auch die folgenden angestellt:

Ungefähr 60 g trockenes Kalkhydrat wurden mit 30—40 g ungelöschtem, gepulvertem Kalk gemengt, die Hälfte davon mit dem noch warmen Abdampfungsrückstande von $^1/_2$—1 l Harn, welchem vor dem Eindampfen auf dem Wasserbade eine bestimmte Menge Quecksilberchlorid zugesetzt war, gut verrieben. Ein Glasrohr von 3—3$^1/_2$ cm innerem Durchmesser und 50—60 cm Länge, das an einem Ende stark verjüngt ausgezogen war, wurde in folgender Reihenfolge gefüllt: Zunächst dem ausgezogenen Ende ein lockerer Asbestpfropf, etwa der 4te Theil des Kalkes, das Gemenge von Harnrückstand und Kalk, der zum Ausspülen der Schale verwendete Rest des Kalkes, endlich ein 3—4 cm langer, sehr dichter Asbestpfropf. Das ausgezogene Ende wurde mit langfaserigem Asbest umwickelt, in ein ca. 50 cm langes Verbrennungsrohr gesteckt, und durch Einstopfen von Asbest zwischen beide Röhren eine annähernde Dichtigkeit für geringen Druck erreicht.

Im Verbrennungsrohre befand sich, ungefähr 15—20 cm vom Verbindungsende entfernt, ein lockerer Asbestpfropf und vor diesem eine Schicht Kupferoxyd.

Diese verbundenen Röhren wurden mit dünnem Kupferblech mehrfach umwickelt, so dass alle zu erhitzenden Stellen bedeckt waren und in einen Verbrennungsofen gelegt. Um den Gang des Gasstromes beurtheilen zu können, wurden beide Enden des Apparates mit Waschflaschen verbunden.

Nun wurde vom hinteren Ende angefangen, allmählich fortschreitend erhitzt bei einem anfangs stärkeren, dann als die Erhitzung weiter vorgeschritten war, schwächeren Luftstrome, der durch einen mit der Waschflasche des Verbrennungsrohres verbundenen Aspirator erzeugt wurde. Die am Ende der Destillation erscheinenden Theerproducte wurden vom Asbestpfropfen des Verbrennungsrohres, der sich ausserhalb des Verbrennungsofens befand, aufgenommen. War jene Temperatur, bei welcher das Kalkhydrat sein Wasser verliert, nicht überschritten, so befand sich im Destillate sehr wenig Wasser. Nach Beendigung der Destillation wurden beide Röhren vorsichtig getrennt, das Verbrennungsrohr vom rückwärtigen Ende aus sogleich, vom vorderen nach Entfernung des etwaigen Beschlages

*) Med. Jahrbücher, 1. Heft 1877; vom Verfasser eingeschickt.

durch Auswischen mittelst Filtrirpapiers, mit Kupferoxyd angefüllt, und die Verbrennung vorgenommen.

In der Vorlage sammelte sich klares, farbloses Wasser von neutraler Reaction, auf dessen Oberfläche ein grosser Theil des Quecksilbers in Form kleiner Kügelchen oder eines grauweissen Staubes aufschwamm. Nach Absprengung der Vorlage und Entfernung des Wassers, welche, wenn die Kügelchen grösser waren, durch wiederholtes Zusetzen von absolutem Alkohol und Absaugen mit einer feinen Pipette, sonst aber durch alleiniges Durchleiten von Luft mittelst der Wasserluftpumpe bewirkt wurde, konnte die bestätigende Darstellung von Jodquecksilber vorgenommen werden.

Es wurden auf diese Art nachgewiesen:

1. 0,5 mg Quecksilber in 0,5 l Harn.
2. 0,25 « « « 1,0 « «
3. 0,1 « « « 0,5 « «
4. 0,05 « « « 0,5 « «
5. 0,02 « « « 0,5 « «

Bei mit grösseren Mengen von zugesetztem Quecksilberchlorid nach diesem Verfahren vorgenommenen quantitativen Versuchen ergaben sich Verluste von 8—20% des angewandten Quecksilbers.

Es zeigte sich, dass diese zum Theil durch Zurücktreten von Quecksilberdämpfen in den rückwärtigen kalten Theil des Rohres bei momentan stärkerer Gasentwickelung veranlasst wurden. Wurde dieses Zurücktreten bei dem Destillationsrohre durch einen längeren und dichten Asbestpfropf, beim Verbrennungsrohr durch engeres Ausziehen des rückwärtigen Endes und sehr langsames Vorgehen beim Erhitzen des letzteren unter einem verstärkten Luftstrome vermieden, so waren die quantitativen Bestimmungen des im Harnrückstande enthaltenen Quecksilbers befriedigend.

Der Trockenrückstand von $^1/_2$ Liter Harn wurde mit einer gewogenen Menge Quecksilberoxyd vermengt, und damit wie vorher angegeben vorgegangen; das nach der Verbrennung erhaltene Quecksilber wurde in dem abgesprengten U-förmigen Glasrohre zuerst mit Salzsäure dann mit absolutem Alkohol gereinigt, getrocknet und gewogen, das Glas nach dem Ausleeren des Quecksilbers erhitzt, und nach dem Erkalten abermals gewogen.

Es wurden auf diese Weise gefunden:

Von 89,4 mg. Quecksilber 88,6 mg. entsprechend 99,1%
« 50,9 « « 50,6 « « 99,4 «

In einer weiteren Versuchsreihe wurde je $^1/_2$ Liter Harn mit einer bekannten Menge von Quecksilberchlorid nach Zusatz von Salzsäure und Schwefelwasserstoffwasser auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und aus dem Rückstande das Quecksilber bestimmt.

Es wurde erhalten:

1. Von 88,7 mg Quecksilber 87,9 mg = 99,1 %
2. « 34,9 « « 33,6 « = 96,3 «
3. « 21,4 « « 20,9 « = 97,6 «
4. « 3,9 « « 3,5 « = 89,8 «

Ueber den Grad der Flüchtigkeit des Quecksilberchlorids hat der Verf. eine Reihe von Versuchen angestellt:

I. Quecksilberchlorid in $^1/_2$ Liter Wasser gelöst, und nach Zusatz von Salzsäure in einer Schale auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft ergab:

1. Von 48,5 mg. Quecksilber 2,4 mg = 4,9 % Rückstand.
2. « 173,0 « « 90,4 « = 52,3 « «

189,8 mg Quecksilberchlorid in Wasser gelöst und nach dem Verdampfen des letzteren noch 9 Stunden auf dem Wasserbade gelassen, verflüchtigten sich fast vollständig.

II. Es wurde Quecksilberchlorid mit einer Lösung von 5 g Kochsalz in $^1/_2$ Liter Wasser wie früher eingedampft.

Es blieben

von 59,7 mg Quecksilber 56,9 mg = 95,3 %
« 59,7 « « 56,7 « = 95,3 «
« 132,0 « « 120,9 « = 91,6 «
« 177,7 « « 160,5 « = 90,4 «
« 406,5 « « 358,2 « = 88,2 «

Blieb der Rückstand noch 3 – 4 Stunden auf dem Wasserbade, so war der Verlust bedeutender:

Von 183,8 mg Quecksilber blieben 154,0 = 83,8 %
« 205,0 « « « 158,9 = 77,5 «

Diese Bestimmungen wurden mittelst Wägung des durch Destillation aus dem mit Kalk gemengten Rückstande erhaltenen Quecksilbers vorgenommen, wodurch sehr scharfe Resultate zu erzielen sind, wie die folgenden zwei Controlversuche zeigen, welche mit Mischungen von gewogenen Quantitäten Quecksilberoxyd und je 5 g Kochsalz ausgeführt sind; es wurden erhalten von

95,5 mg Quecksilber 95,3 mg = 99,75 %
325,3 « « 324,1 « = 99,70 «

Es lag nahe, diese Flüchtigkeit des Quecksilberchlorides bei relativ niederer Temperatur zur Trennung und zum Nachweis des Quecksilbers überhaupt zu verwerthen, falls es gelang, die entweichenden Dämpfe festzuhalten.

Da frühere Erfahrungen es wahrscheinlich machten, dass metallisches Quecksilber in fein vertheiltem Zustande sich ebenso verhalte, und in der von Merget*) angegebenen ammoniakalischen Silbernitratlösung ein empfindliches Fixationsmittel vorhanden war, so wurde vorerst eine Reihe von Versuchen über den qualitativen Nachweis und die quantitative Bestimmung des aus kochendem Harne mit den Wasserdämpfen entweichenden Quecksilbers angestellt.

Die Reduction des zugesetzten Quecksilberchlorides im kochenden Harne erfolgte schon nach Zusatz von Kalk oder Aetzkali, schneller und vollständiger wahrscheinlich durch schwefligsaures Natron.

Da sich hierbei reichlich Ammoniak entwickelt, so wurde zur Zurückhaltung des Quecksilberdampfes Silbernitrat allein angewendet, welches zur Erzielung einer möglichst grossen Oberfläche auf Glaswolle ausgebreitet war.

Diese Silbernitrat-Glaswolle wurde durch Eintauchen von Glaswolle in eine etwa 20-procentige Silbernitratlösung, Abtropfenlassen und Trocknen dargestellt.

$^{1}/_{3}$ Liter mit Quecksilberchlorid versetzter Harn wurde in eine das doppelte Volum fassende Flasche mit etwa 30 g Kalkhydrat und 20 cc Kalilauge gegeben; mit dem Halse der Flasche war durch ein Verbindungsrohr der mit der präparirten Glaswolle locker gefüllte Schenkel eines U-förmig gebogenen, vertical gestellten Rohres von ungefähr 10 cm Höhe und $^{3}/_{4}$ cm Lumen verbunden. Am anderen Schenkel war ein engeres Rohr zum Ausströmen des Dampfes angebracht. Die Verbindungen wurden durch Korkstöpsel hergestellt. Flasche und U-förmiges Rohr wurden in einem grossen oder in zwei knapp neben einander gestellten Kochbechern unter eine gesättigte Chlorcalciumlösung gebracht und letztere bis zu einer Temperatur von 130—140° C. erhitzt. Nach Beendigung des Versuches wurde das U-Rohr zur Verhinderung einer stärkeren Condensation beim Abkühlen gleich von der Flasche getrennt.

Die Glaswolle färbte sich an den obersten Partieen schwarz, sonst grau, und enthielt nur an solchen Stellen, an denen sich früher beim

*) Compt. rend. 73, 1856. Diese Zeitschr. 14, 191.

Trocknen grössere Mengen von Silbernitrat angesetzt hatten, sichtb
Mengen condensirten Wassers.

Zur Gewinnung des Quecksilbers wurde der die Glaswolle enthalte
Theil des Röhrchens in ein Verbrennungsrohr gegeben, und im Was
stoffstrome die Destillation über vorgelegtes glühendes Kupfer vorgenomn
das getrocknete Quecksilber wurde gewogen.

Es wurde gefunden:

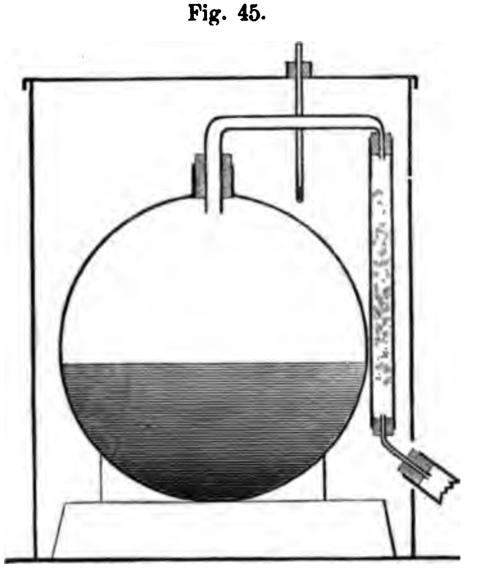
1.	Von	2 mg	Quecksilber	nach	1-stündigem	Kochen	0,5	mg
2.	«	5 «	«	«	2	«	2,0	«
3.	«	11,8 «	«	«	3	«	6,7	«
4.	«	11,8 «	«	«	3	«	6,2	«
5.	«	11,8 «	«	«	4	«	9,7	«
6.	«	11,8 «	«	«	$4^1/_2$	«	9,5	«

Zum trockenen Rückstande von 6. wurde $^1/_4$ Liter destillirtes Wa
nachgegossen und von neuem gekocht. Es wurden gefunden:

7. Von 11,8 mg Quecksilber nach $2^1/_2$-stündigem Kochen 1,8 m
also 6. und 7. zusammen:

Von 11,8 mg Quecksilber 11,3 mg.

Fig. 45.



Der Rückstand vo
ergab bei abermaligem
chen nach Wasserzusatz i
eine geringe Menge Qu
silber.

Zu ferneren Versu
wurde ein Luftbad aus l
ferblech benützt. Es l
die Form eines prismatis
Kastens von 30 cm H
die Seiten der rechteck
Basis betrugen je 25
21 cm. Der Deckel war
einer Oeffnung zur Aufna
des Thermometers, zwei
gegenüberliegende Wände
ren mit Glasfenstern verse
An Stelle der Flasche w
ein $2^1/_2$ Liter fassender Glasballon benutzt, der aufsteigende Schenkel
die Glaswolle enthaltenden Rohres entfiel, und die Dämpfe wurden mit

eines Abzugsrohres durch eine nahe dem Boden an der Wand des Luftbades angebrachte Oeffnung aus demselben hinaus in ein gekühltes Gefäss geleitet. Die vorstehende Figur 45 zeigt die ganze Anordnung.

Mit diesem Apparate wurden die folgenden Versuche angestellt:

1. 1 l Harn mit 100 g Kalk $2^1/_2$ Stunden gekocht. Von 9,7 mg Quecksilber wurden erhalten 3,1 mg.

   Der Rückstand mit Wasser versetzt und 2 Stunden gekocht, gab noch 0,8 mg Quecksilber.
2. $^1/_2$ l Harn mit 50 g Kalk $4^1/_2$ Stunden gekocht. Von 9,7 mg Quecksilber wurden erhalten 2 mg.
3. $^1/_2$ l Harn mit 50 g Kalk und 50 cc Kalilauge vom specifischen Gewichte 1,27 $3^1/_2$ Stunden gekocht.

   Von 9,7 mg Quecksilber wurden erhalten 5,5 mg.
4. Unter denselben Bedingungen wie in 3. wurden erhalten von 9,7 mg Quecksilber 5,7 mg.
5. $^1/_2$ l Harn mit 50 g Kalk und 5 g schwefligsaurem Natron 3 Stunden gekocht.

   Es wurden erhalten von 9,7 mg Quecksilber 7,8 mg.
6. Unter denselben Bedingungen wie in 5. wurden erhalten von 9,7 mg Quecksilber 8,1 mg.
7. 1 l Harn mit 50 g Kalk und 5 g schwefligsaurem Natron 6 Stunden gekocht. Es wurden erhalten:

   Von 9,7 mg Quecksilber 6,7 mg.

Aus den Versuchen 5, 6 und 7 geht hervor, dass bei Beschleunigung der Reduction durch schwefligsaures Natron in wenigen Stunden der grösste Theil des im Harn befindlichen Quecksilbers (70 bis 80 %) beim Kochen mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigt, und es konnte demnach das bei diesen Versuchen angewendete Verfahren voraussichtlich zum qualitativen Nachweise minimaler Quecksilbermengen verwendet werden.

Es wurde eine grössere Menge Harn gesammelt und davon je 1 l zur Untersuchung verwendet. Um zunächst sicher zu sein, dass der Harn frei von Quecksilber sei, wurde 1 l desselben in der beschriebenen Weise 6 Stunden gekocht, und wurde keine Quecksilberreaction erhalten; zwei weitere Versuche mit je 1 l desselben Harnes nach Zusatz von 0,2 mg resp. 0,1 mg Quecksilber gaben nach $1^1/_2$- resp. 2-stündigem Kochen sehr deutlich die Quecksilberreaction.

Bei diesen Versuchen wurde die Darstellung des Jodquecksilbers aus dem abgeschiedenen Quecksilber folgendermaassen vorgenommen: Die das

Quecksilber enthaltende Glaswolle wurde in die Mitte des Glasrohres zusammengeschoben, die beiden Röhrenenden wurden mit Fliesspapier gereinigt und ausgezogen.

Während die Stelle, wo die Glaswolle sich befand, erhitzt wurde, liess man aus einem Gasometer einen langsamen Luftstrom durch die Röhre streichen; anfangs condensirten sich im vorderen Röhrentheile Wasser und Ammonsalz, welche durch Erwärmen fortgeschafft wurden, bei stärkerem Erhitzen entwickelten sich rothbraune Dämpfe und nahe an der erhitzten Stelle setzte sich gelbes Quecksilberoxyd an. Der Theil des Rohres, welcher das Quecksilberoxyd enthielt, wurde nun abgesprengt, und, nachdem die rothbraunen Dämpfe abgesaugt waren, stellte man durch Erhitzen mit einem Körnchen Jod das charakteristische Jodquecksilber dar. Der Ueberschuss des Jods wurde entfernt, indem man bei gewöhnlicher Temperatur Luft durch die Röhre saugte.

Das beschriebene Verfahren wird durch die Gegenwart von Jodkalium im Harne in seiner Brauchbarkeit nicht beeinträchtigt; bei Versuchen, in denen dem Harne je 1 g Jodkalium zugesetzt war, konnten 0,05 mg Quecksilber nach 3-stündigem Kochen und 0,2 mg Quecksilber nach 2-stündigem Kochen deutlich nachgewiesen werden.

Verf. hat endlich auch den Harn von einem Individuum untersucht, welches die Inunctionscur gebrauchte, und nach dem beschriebenen Verfahren eine sehr intensive Jodquecksilberreaction erhalten.

---

3. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden

von

C. Neubauer.

Die Anwendung optischer Hülfsmittel bei der gerichtlich-chemischen Ermittelung der Pflanzengifte. Diese sehr ausführliche Arbeit von A. Poehl*) erlaubt keinen Auszug und muss ich mich dieserhalb damit begnügen auf das Original zu verweisen.

*) Pharm. Zeitschrift für Russland **15**, 353.

Berichtigungen.

In Bd. 16 p. 416 dieser Zeitschrift Zeile 13 v. o. lies „von den Gesetzen jenes Zerfalls“ statt von dem Zersetzen jenes Zerfalls.

In Bd. 17 p. 148 in der Anmerkung lies „Lingke“ statt Liepke.

Gleichzeitige elementaranalytische Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff.

Von

Dr. **Walther Hempel.**

(Hierzu Fig. 1—8 auf Taf. VI.)

Führt man die Verbrennung stickstoffhaltiger Körper nicht, entsprechend den Methoden von Dumas oder Bunsen, in einer mit Kohlensäure oder Wasserstoff erfüllten Röhre aus, sondern im vollkommenen Vacuum, so ist es möglich — vorausgesetzt, dass man nach der Verbrennung die Röhre wieder völlig entleert und die Verbrennungsproducte auffängt — Kohlensäure und Wasser zu wägen, den Stickstoff zu messen.

Die im Nachfolgenden beschriebene Methode erfordert hiernach in der Hauptsache, ausser dem zur Elementaranalyse dienenden Ofen und einer mit der zu analysirenden Substanz, Kupferoxyd und metallischem Kupfer, gefüllten Röhre, Absorptionsapparate für Kohlensäure und Wasser, eine Luftpumpe und ein graduirtes Rohr zum Messen des Stickstoffs.

Mit den in den Laboratorien gebräuchlichen Luftpumpen kann eine derartige Operation niemals ausgeführt werden; mit Leichtigkeit jedoch mit einer von Professor Töpler construirten Quecksilberluftpumpe,*) welche weder Hähne, noch Ventile, noch schädlichen Raum besitzt. Da dieses Instrument, obgleich es von unübertrefflicher Einfachheit und Leistungsfähigkeit ist, doch den meisten Fachgenossen unbekannt sein dürfte, weil die Originalabhandlung, in einem technischen Journal gleichsam vergraben, selbst den Physikern von Fach ungenügend bekannt ist, wie die neueren Lehrbücher der Physik zeigen, die den Apparat nicht erwähnen, so gebe ich zunächst zur Beschreibung der Luftpumpe einen Auszug aus der Originalabhandlung.

---

*) Dingler's polyt. Journ. 163, 426 (1862).

Die Luftpumpe ist combinirt aus drei Barometern, von denen zwei als Ventile wirken, während das dritte analog der **Geissler**'schen Pumpe in eine dickwandige Kugel ausläuft, welche zur Erzeugung der Luftleere dient. Die Einrichtung ist aus Fig. 1 auf Taf. VI ersichtlich.

In dem Schema bedeutet g a ein weites Glasrohr, welches in die Glaskugel A endigt und vermittelst eines weiten Kautschukschlauches n f mit dem unteren Halse der geräumigen, doppelhalsigen Flasche D verbunden ist. Vom oberen Theile der Glaskugel A führt ein abwärts gekrümmtes, enges Rohr q b c zum Gefäss G. Die Länge des letztgenannten Rohres betrage vom höchsten Punkt b bis zum offenen Ende c etwas mehr als die grösste Barometerhöhe des Ortes.

Dicht unter der Kugel A mündet bei a in das weite Rohr a g das aufwärts gekrümmte Rohr a s, dessen höchster Punkt s reichlich um die Barometerhöhe über dem höchsten Punkt des Rohres q b c erhaben ist. Bei s krümmt sich das Rohr a s wieder nach unten und steht mit dem Recipienten B in fortwährender Verbindung. Das ganze Röhrensystem von g bis s kann ohne Schwierigkeiten von einem Glasarbeiter im Zusammenhange hergestellt werden; es ist auf einem passenden Holzgestelle befestigt, an welchem sich zugleich in verschiedener Höhe Etagen befinden, um das Quecksilbergefäss D beliebig hoch aufstellen zu können.

Ist D mit Quecksilber gefüllt und hat man auch G mit so viel Quecksilber versehen, dass das Ende des Rohres b c etwa 1 cm unter den Spiegel eintaucht, so ist der Apparat zum Gebrauche hergerichtet.

Der Gebrauch des Apparates macht eine Unterscheidung in zwei von einander getrennte Manipulationen nöthig:

1) Hebt man D bis zur Höhe der Kugel A empor, so wird in dieser die Luft durch Quecksilber verdrängt und entweicht in rasch auf einander folgenden Blasen durch das Quecksilber in G. Man lässt das Quecksilber in A durch entsprechendes Heben von D bis zum Punkte q emporsteigen. Entweichen bei c keine Luftblasen mehr, so wird D in die tiefste Stellung gebracht, wie sie in Fig. 1 veranschaulicht ist. Während das Quecksilber in A rasch sinkt, treten aus a Luftblasen und steigen in A empor. Ist das Quecksilber in a g bis unter den Punkt a gesunken, so hat sich die Luft in B auf den Raum A + B ausgedehnt.

Gleichzeitig ist das Quecksilber des Gefässes G, welches die äussere Luft absperrt, langsam im Rohr b c bis zu einer Höhe emporgestiegen, welche der Spannungsdifferenz entspricht. Durch abermaliges Emporheben von D kann man die aus B nach A übergetretene Luftmenge bei c

hinausdrängen, während die Mündung a durch das nach A steigende Quecksilber abgesperrt wird. Die Spannung in A wächst; daher fällt das Quecksilber in b c rasch, während dasselbe in a s über das Niveau in A emporsteigt. Es ist, wie leicht einzusehen, die Summe der beiden Quecksilbersäulen in den seitlichen Barometerröhren in jedem Augenblicke gleich der Spannungsdifferenz zwischen der verdünnten Luft in B und der Atmosphäre.

Nachdem der Quecksilberspiegel in A wieder bei q angelangt ist, wiederholt man die einfache Manipulation des Auf- und Niederstellens mit dem Gefäss D, bis keine oder nur noch unbedeutende Luftblasen entweichen. Der Apparat lässt sich somit mit der Kolbenluftpumpe vergleichen, wenn man das Barometer A g mit dem beweglichen Gefäss D als Stiefel, das Quecksilber als den Kolben und die beiden Barometer b c und a s als die Ventile betrachtet.

Bei dem oben beschriebenen Verfahren bleibt b c nach dem Kolbenzuge mit Luft gefüllt und zwar hat dieselbe die Spannung von einer Atmosphäre, vermehrt um die bei c zu überwindende kleine Quecksilberhöhe. Diese Luftmenge, die sich in A beim Sinken des Quecksilbers wieder ausdehnt, stellt also gewissermaassen den schädlichen Raum der Luftpumpe dar.

2) Durch eine einfache Modification des Verfahrens lässt sich, wenn die Verdünnung in B schon weit genug fortgeschritten ist, auch der schädliche Raum entleeren. Man hat das Gefäss D nur am Ende eines jeden Kolbenhubes soweit emporzuheben, dass das Quecksilber von q über b nach G überzufliessen beginnt. Das Rohr b c, falls seine Dimensionen richtig gewählt sind, füllt sich fast augenblicklich mit Quecksilber, während die Luft vollständig bei c hinausgedrängt wird. Bringt man hierauf das Gefäss D rasch in seine tiefste Stellung, so entsteht über dem Quecksilber in A eine Toricelli'sche Leere, mit welcher der Recipient in Verbindung gesetzt wird, sobald der Spiegel in A bis unter den Punkt a gesunken ist. Es ist klar, dass durch entsprechende Wiederholung des letzteren Verfahrens auch in B die Verdünnung bis zu jeder beliebigen Grenze gebracht werden kann. Bei den ersten nach dieser Manier ausgeführten Kolbenzügen sieht man in A von a aus wieder Luftblasen emporsteigen. Bei fortgesetztem Pumpen nimmt dies jedoch bald ein Ende. Alsdann behält die Quecksilbersäule in b c während des ganzen Kolbenzuges die volle Barometerhöhe und nur in dem Augenblicke, in welchem die Oeffnung a frei wird, erkennt man an einer

momentanen Zuckung der Quecksilberkuppe in b c, dass in der That noch eine geringe Luftmenge aus B nach A übertritt. Diese Zuckung wird immer schwächer und zuletzt unsichtbar.

Durch das wiederholte Ueberfliessen bei b würde das Quecksilber in D allmählich abnehmen und dadurch dem weiteren Auspumpen sehr bald eine Grenze setzen, falls man das Quecksilber nicht wieder aus G nach D zurückschafft. Allein glücklicherweise erspart der Apparat dem Experimentirenden diese Mühe.

Ist nämlich das Rohr b c nur um Weniges länger, als der Barometerstand beträgt, und ist in G das Niveau durch das Ueberfliessen etwas gestiegen, so wird die Niveaudifferenz bis b sehr bald kleiner als die Barometerhöhe. Da nun im letzten Stadium des Auspumpens in A zu Anfang eines jeden Kolbenzuges eine Toricelli'sche Leere entsteht, so fliesst das nach G zu viel übergeflossene Quecksilber ganz von selbst wieder nach A zurück und in kurzer Zeit ist das Niveau in G wieder um die Barometerhöhe unter b gesunken.

Soll die Luft aus b c vollständig verdrängt werden, so muss der Quecksilberstrahl eine zusammenhängende, das Rohr vollständig ausfüllende Säule bilden. Man erreicht dies ohne alle Schwierigkeiten, indem man den inneren Rohrdurchmesser nicht über 2 bis 3 mm wählt und beim Biegen des Rohres zu starke Krümmungen, namentlich Einschnürungen vermeidet. Auch ist es gut, wenn sich das Rohr bei q conisch in die Kugel A erweitert.

Es ist zu bemerken, dass nach vollendetem Auspumpen in den Recipienten erst dann Luft gelassen werden darf, nachdem die Flasche D in die tiefste Stellung gebracht worden ist, das Quecksilber also in a g unter dem Punkte a steht, da sonst die von h durch B und s eindringende Luft das etwa über a befindliche Quecksilber mit solcher Heftigkeit in den leeren Raum A schleudert, dass die Kugel leicht Gefahr läuft, zertrümmert zu werden.

Es ist zweckmässig, die Luftpumpe an den Punkten a und n mittelst weiter Metallfassungen, die man mit Gyps ausgiesst, zu befestigen, die übrigen Theile aber nur durch nicht zu enge Metallbänder zu stützen, so dass der verschiedenen Ausdehnung von Holz und Glas möglichst Rechnung getragen ist.

Fig. 2 zeigt eine Anordnung, wie sich der Apparat mit noch einfacheren Mitteln, allerdings weniger vollkommen, aus einer Glasflasche,

gut schliessenden Kautschukpfropfen und passend gebogenen Glasröhren herstellen lässt.

Es ist aus der Beschreibung klar, dass bei dieser Luftpumpe alle Fehlerquellen, welche Hahnschliffe und Schmiermittel immer mit sich bringen, vollständig vermieden sind, so dass — die vollkommene Dichtung des Recipienten B vorausgesetzt — ein Luftzutritt in die Apparate ein für alle Mal ausgeschlossen ist. Es muss ferner hervorgehoben werden, dass bei der zweiten Operationsweise, wie sie eben geschildert wurde, im Lauf der Zeit auch das zwischen Quecksilber und Glas wegen unvollkommener Berührung anfangs haftende Lufthäutchen während des Processes selbst mehr und mehr herausgeschafft wird, so dass bei hinreichend fortgesetztem Pumpen für die zu erreichende Verdünnung keine Grenze besteht. Die Pumpe lässt mit Leichtigkeit viel grössere Verdünnungen erreichen, als sie bei der zu beschreibenden analytischen Bestimmungsmethode in Frage kommen.

Um nun mittelst der oben beschriebenen Luftpumpe die gleichzeitige elementaranalytische Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff auszuführen, habe ich den hierzu nöthigen Apparaten die aus Fig. 3 ersichtliche Anordnung und der Luftpumpe eine etwas abgeänderte Einrichtung gegeben.

In der schematischen Zeichnung bedeutet:

A eine enge Verbrennungsröhre, welche an der einen Seite zu einem Bajonnet, an der anderen zu einem engen Röhrchen ausgezogen ist, — B ein Chlorcalciumrohr, an dessen vorderen Theil ein kleiner Kugelapparat zur Aufnahme einiger Tropfen concentrirter Schwefelsäure angeblasen ist, — C ein Natronkalkrohr, — D die Luftpumpe, deren Ueberlaufrohr a bei c in der kleinen Quecksilberwanne G so umgebogen ist, dass ein graduirtes Rohr E darübergestellt werden kann, so dass die durch die Luftpumpe fortgeführten Gase in dasselbe austreten müssen. Das Ueberlaufrohr ist bei c in einer Vertiefung der Wanne durch Eingiessen von geschmolzenem Siegellack befestigt. F ist ein in der Schraubenklemme H vertical verschiebbares Rohr, welches durch einen mit Leinwandeinlage versehenen Gummischlauch b mit der Quecksilberwanne communicirt.

Bei d, e und f sind die Apparate mittelst neuer schwarzer Gummischlauchstücke, die mit Drahtligaturen versehen sind, verbunden.

Die zur Elementaranalyse bestimmte Röhre wird für die Verbrennung vorbereitet, indem man sie bei g zu einem etwa 7 cm langen dünnen Röhrchen auszieht, über einer freien Flamme gut trocknet und

bei g mit einem Pfropfen von ausgeglühtem langfaserigem Asbest versieht. (Kurzfaseriger Asbest wird leicht beim Auspumpen in das Chlorcalciumrohr übergerissen).

Man füllt die Röhre von g bis h mit einer 5 bis 8 cm langen Schicht Kupferpulver, von h bis i, je nach der Natur der zu verbrennenden Substanz, mit einer 10 bis 40 cm langen Schicht körnigen Kupferoxyds, von i bis k mit dem Gemisch von Kupferoxyd und Substanz, von k bis l mit reinem Kupferoxyd, bringt bei l einen Pfropf frisch ausgeglühten Asbestes an und schiebt ein kleines Platinschiffchen mit etwa 0,5 g chlorsaurem Kali ein. Hierauf zieht man die Röhre bei m über der Glasbläserlampe zu einem Bajonnet aus, so dass der Zwischenraum von l bis m möglichst klein bleibt, ungefähr 5 cm beträgt.

Kupferpulver und Kupferoxyd werden fest in der Röhre aufeinander geschichtet, ein Canal wird nicht frei gelassen, damit die Verbrennungsgase gezwungen sind, sich im vollen Querschnitte des Rohres zu bewegen.

Das Kupferpulver wird bereitet, indem man grobkörniges, ausgesiebtes Kupferoxyd in einer engen Verbrennungsröhre bei schwacher Rothgluth mit Wasserstoff reducirt, das reducirte Kupfer in einem Strom von Stickstoff ausglüht und erkalten lässt. Man erreicht dies in einfachster Weise, indem man nach der Reduction, während die Röhre noch glüht (es ist sogar zweckmässig die Temperatur hierbei etwas zu steigern), sofort 1 bis $1^1/_2$ Liter getrockneter Luft darüber leitet. Der Sauerstoff der Luft oxydirt hierbei das dem Eintritt derselben zunächst liegende Kupfer in einer Schichtlänge von noch nicht 5 cm. Hat man eine Schicht von etwa 15 cm Kupferoxyd reducirt, so erhält man für eine Analyse hinlänglich genug metallisches Kupferpulver, welches im reinen Stickstoff ausgeglüht ist; man lässt dasselbe im langsamen Luftstrome erkalten und erhält dabei den dem Eintritt der Luft zugewandten Röhrentheil etwas länger im Glühen.

Der zur Reduction verwendete Wasserstoff muss durch Waschen mit einer Lösung von übermangansaurem Kali von Arsenwasserstoff, Antimonwasserstoff und Kohlenwasserstoffen befreit sein.

Das so dargestellte Kupferpulver hält, wie ich mich durch wiederholte Versuche überzeugte, keine Spur von Wasserstoff mehr zurück; es hat herrlichsten Metallglanz. (Die von Schrötter und Lautemann nachgewiesene Bildung von Kohlenoxyd aus der Kohlensäure, welche zurückgehaltener Wasserstoff veranlasst, tritt nicht ein; bei der Verbrennung des Kupferpulvers zu Kupferoxyd wird kein Wasser gebildet.)

Das so bereitete Kupferpulver ist schon bei ganz schwacher Rothgluth ein unvergleichliches Reductionsmittel. Eine dichte Schicht von 5 bis 8 cm Länge vermag selbst im Vacuum mit vollständigster Sicherheit das bei der Verbrennung der am stärksten nitrirten Verbindungen freiwerdende Stickoxydgas vollständig zu zerlegen, was in der Luftleere mit den gebräuchlichen Kupferspiralen nicht möglich ist.

Das Kupferoxyd siebe man in Korngrösse von $1^1/_2$ bis 3 mm aus. Man bereitet es auf die gewöhnliche Weise, glüht es vor dem Gebrauch frisch aus und lässt es in einem birnförmigen, gut verschliessbaren Glaskolben mit engem Hals erkalten.

Ist die zu verbrennende Substanz ein fester Körper, so wird sie aus einem Wägeröhrchen in die Verbrennungsröhre geschüttet und mittelst eines Mischungsdrahtes mit dem Kupferoxyd gemengt.

Um Flüssigkeiten mit jedem beliebigen Siedepunkt verbrennen zu können, bläst man aus einer dünnen Glasröhre Kugeln mit zwei capillaren Ansatzröhren Fig. 6, saugt mit dem Munde von c aus in b etwas einer geschmolzenen Metalllegirung von 10 Theilen Wood'schem Metall (2 Thle. Cadmium, 1 Thl. Blei und 4 Thle. Zinn) mit 2 bis 3 Theilen Quecksilber. Eine derartige Legirung erstarrt in der Capillare sofort, ohne dieselbe zu zersprengen, zu einem glänzenden, fest anliegenden Metallfaden. Der Schmelzpunkt dieser Legirung ist noch wesentlich niedriger als der des Wood'schen Metalls, derselbe liegt zwischen 50—60° C. (Wood'sches Metall allein zersprengt beim Erstarren die Glaswandungen).

Von der so vorgerichteten Glaskugel schneidet man das Rohrende c bei d ab, kneipt mittelst einer Zange so viel von dem mit Metall erfüllten Capillarfaden ab, dass der kleine abschliessende Metallcylinder 1 bis 2 mm lang ist und füllt dieselbe von d aus (Fig. 7) auf die gewöhnliche Art — durch Erwärmen und Erkalten — mit der zu untersuchenden Flüssigkeit an. Hierauf schmilzt man den Capillarfaden e bei d zu.

Eine derartig doppelt geschwänzte Glaskugel gestattet nun das Evacuiren der Verbrennungsröhre, ohne dass während dieser Operation von der zu untersuchenden Flüssigkeit etwas verdampfen kann und ermöglicht ein beliebiges, sicheres Oeffnen der Kugel durch gelindes Erwärmen des die Legirung enthaltenden Endes der Capillare.

Bei sehr leicht flüchtigen Substanzen macht man diese Capillare 10 bis 12 cm lang, so dass durch dieses Erwärmen die Flüssigkeit in der Kugel nicht zum Sieden kommt.

Ich habe auf diese Weise mit Leichtigkeit Salpeteräther analysiren können und kann diese Art des Verschlusses auch für die Dampfdichtebestimmung und die gewöhnliche Analyse empfehlen.

Bei der Dampfdichtebestimmung kann die Verunreinigung des Quecksilbers durch die Metalle der Wood'schen Legirung vernachlässigt werden, da der ganze Metallpfropf nur 2 bis 3 mg wiegt. Bei der Verbrennung setzt sich das Quecksilber, insofern man nur nicht unnöthig hoch erhitzt, in dem Asbestpropf am Ende der Verbrennungsröhre fest.

Zum Einbringen des chlorsauren Kalis dient ein kleines, aus einem Stück Platinblech zusammengebogenes Schiffchen von ungefähr 3 cm Länge. Das chlorsaure Kali misst man zweckmässig in einem kleinen, an der einen Seite zugeschmolzenen Glasröhrchen ab, an welchem man sich mit einem Feilstrich den Raum, welchen 0,5 g des fein gepulverten Salzes einnehmen, angemerkt hat.

Das chlorsaure Kali wird im Platinschiffchen bis zum Schmelzen erhitzt und nach dem Erstarren noch heiss sofort in die Verbrennungsröhre eingeführt.

Das Bajonnet der Verbrennungsröhre muss zu einer äusserst feinen Spitze ausgezogen sein, die sich innerhalb eines übergeschobenen Gummischlauches leicht abbrechen lässt.

Die Absorptionsapparate B und C Fig. 3 und Fig. 5 sind gut mit ausgesiebtem Chlorcalcium und Natronkalk von $1^1/_2$ bis 3 mm Korngrösse zu füllen, bei a mit einem Kork zu verschliessen und sorgfältig zu versiegeln; kleine Luftblasen im Siegellacküberzug entfernt man mit einem heissen Glasstabe. Bei b und c (Fig. 5) stopft man ein wenig Baumwolle fest ein. Diese festen Wattepfropfe sind ausreichend porös, bieten aber den Vortheil, dass die Verbrennungsgase einen so starken Widerstand finden, dass ein zu schnelles Durchstreichen durch die Apparate, was Veranlassung zu einer unzureichenden Absorption werden könnte, unmöglich wird. Man wähle die Absorptionsapparate ganz klein, 20 cc Raum genügt für den U-förmigen Theil vollständig, und erneuere zu jedem Versuche den Inhalt des Natronkalkrohres und die wenigen Tropfen Schwefelsäure im Wasserabsorptionsapparate. Das Chlorcalcium kann man wiederholt benutzen.

Nachdem die Apparate in der oben beschriebenen Weise vorgerichtet, die Absorptionsröhren gewogen und sorgfältig verbunden sind, beginnt man die Verbrennung, indem man zunächst durch Unterstellen eines Halters das Chlorcalciumrohr B in der aus Fig. 4 ersichtlichen Weise

in horizontale Lage bringt. Die darin befindliche Schwefelsäure fliesst hierdurch in die Kugeln α und β, so dass die Luft der Verbrennungsröhre direct mit der Luftpumpe in Verbindung steht. Hierauf pumpt man den Apparat vorsichtig leer. Ist der Inhalt der Verbrennungsröhre und der Absorptionsapparate im Vergleich zu dem der Luftpumpenkugel klein, so kann man schon beim zweiten Hub die Luft durch das Ueberlaufrohr a völlig übertreiben und das Quecksilber zum Ueberfliessen bringen.

Es wird zweckmässig sein, die Luftpumpenkugel etwa 500 cc gross zu wählen, obgleich unter Aufwand von etwas mehr Zeit auch mit einer kleinen Kugel der Zweck vollständig erreicht werden kann. Ich bediente mich zu meinen Versuchen einer Luftpumpe von 150 cc Kugelinhalt, die ich mir aus einer grossen Pipette hergestellt hatte.

Der Luftinhalt der möglichst mit Kupferoxyd, Chlorcalcium und Natronkalk erfüllten Röhren ist keineswegs gering, er beträgt, wie man sich leicht überzeugen kann, wenn man während des Auspumpens in die Quecksilberwanne G über c ein mit Quecksilber gefülltes Messgefäss stülpt, 100 bis 150 cc.

Hat man die Luft in den Apparaten so weit verdünnt, dass durch a nur noch ganz kleine Luftblasen entweichen, so bringt man die Verbrennungsröhre bei l zum Glühen und entwickelt hierauf durch Erhitzen den Sauerstoff des chlorsauren Kalis. Der Sauerstoff verdrängt die die Apparate erfüllende Luft und streift die auf der grossen Oberfläche der pulverförmigen Körper verdichtete Gashaut ab, die, wie vielfache Versuche lehrten, keineswegs vernachlässigt werden darf. Hierauf pumpt man die Apparate nochmals leer und erhitzt, sobald nur noch ganz kleine Gasblasen übergetrieben werden, das Kupferpulver zwischen g und h zum Glühen. Da sich das metallische Kupfer mit dem die Röhre erfüllenden Sauerstoff verbindet, so erreicht man nun beim ferneren Evacuiren in ganz kurzer Zeit einen Punkt, wo nur noch verschwindend kleine Gasbläschen aus a entweichen. Die Apparate sind dann von genügender Leere, der noch darin enthaltene Rest von Sauerstoff übt keinen Einfluss auf die Genauigkeit der Resultate der Analyse.

Nach dem Evacuiren wird das Chlorcalciumrohr senkrecht gestellt und wie gebräuchlich die Substanz zur Verbrennung gebracht. Es ist zweckmässig die Verbrennungsröhre auf eine aus mehreren Stücken bestehende Rinne zu lagern und mit kleinen Blechschirmen die Zufuhr der Wärme zu reguliren. Erhitzt man nur bis zur dunkeln Rothgluth, was

zur vollständigen Verbrennung genügt, so können die Röhren wiederholt benutzt werden.

Man beurtheilt den Gang der Verbrennung nach der Stärke der Bewegung, welche der Gasstrom in der Schwefelsäure des Chlorcalciumrohres verursacht, und nach der durch die Absorption der Kohlensäure veranlassten Erwärmung des Natronkalkrohres; dasselbe darf höchstens bis zur Hälfte warm werden.

Da im luftverdünnten Raume sehr kleine Gasmengen einen grossen Raum einnehmen, so ist die Bewegung der Schwefelsäure anfangs eine stürmische. Es ist darum sehr zweckmässig, wenn auch nicht nöthig, bei nicht explosiven Körpern während der eigentlichen Verbrennung das Ende c des Ueberlaufrohres a zu verschliessen und die Quecksilberflasche J (Fig. 3) in die Höhe der Luftpumpenkugel zu bringen. Die Luftpumpe erfüllt sich dann natürlich mit Quecksilber, so dass innerhalb der Verbrennungsröhre und der Absorptionsapparate in kürzester Zeit durch die entwickelten Gase ein gewisser Druck entsteht, den man an dem Stande der Quecksilbersäule in der Röhre o beurtheilen und durch Senken oder Heben des Quecksilbergefässes reguliren kann.

Als Verschluss des Rohrendes bei c bedient man sich zweckmässig nach dem Vorgange Bunsen's einer mit Gummi ausgefütterten, conischen Glasröhre,*) welche an der einen Seite zugeschmolzen und mit Siegellack in einen Holzstab eingekittet ist. Presst man diesen Verschluss mittelst einer Klemme, wie aus Fig. 8 ersichtlich, auf die Mündung der Röhre a, so findet vollständiger Schluss statt.

Nach der Verbrennung entfernt man den Verschluss und stellt das in der Nähe des Hahnes immer mit einem Tropfen Wasser befeuchtete, mit Quecksilber gefüllte graduirte Rohr E darüber. Zum bequemen Füllen des graduirten Rohres dient die bewegliche Röhre F, welche durch den Gummischlauch b mit der Quecksilberwanne communicirt. In den Boden der Quecksilberwanne ist, wie aus Fig. 8 ersichtlich, ein einfach durchbohrter Gummistopfen, welcher gut in das graduirte Rohr passt, mit Siegellack eingekittet. Der Gummischlauch b ist an einem in dem Stopfen steckenden Glasrohr befestigt.

Klemmt man das graduirte Rohr über dem Gummistopfen fest, so kann man es, durch Heben des mit Quecksilber gefüllten Rohres F, leicht füllen. Man kann ferner, indem man den Röhren E und F die aus

*) Bunsen, Gasometrische Methoden. 2. Aufl. 1877. S. 161.

Fig. 4 ersichtliche Stellung gibt, ein im Messrohr eingeschlossenes Gas, zur Vermeidung der Reductionsrechnung, unter den Druck der Atmosphäre bringen und messen.

Derartige etwa 75 bis 100 cc fassende graduirte Röhren mit Hahn sind mit grossem Vortheile auch bei der Dumas'schen Stickstoff- und der Schulze'schen Salpetersäurebestimmung zum Auffangen der Gase zu verwenden, da man sie sehr leicht durch Aufsaugen der Natronlauge füllen kann und so des lästigen Umkehrens der Messröhren überhoben ist.

Der die Röhre und Absorptionsapparate erfüllende Stickstoff wird nun nach der Verbrennung in das graduirte Rohr übergepumpt. Man evacuirt so lange bis nur noch verschwindend kleine Bläschen hinübergeführt werden können. Es veranlasst keinen Fehler, wenn nachträglich, an der periodisch wiederkehrenden Bewegung des Schwefelsäurefadens im Chlorcalciumrohr, noch eine Gasbewegung bemerkbar ist, da für die Analyse zu vernachlässigende geringe Quantitäten von Gas im luftleeren Raume dies noch bewirken. Es ist zweckmässig langsam zu evacuiren, da die Gase eine gewisse Zeit brauchen um sich durch die Capillarräume der Asbest- und Watteproptfen zu bewegen.

Ist das Evacuiren beendigt, so wird die Röhre E in die Stellung der Fig. 4 gebracht und innerhalb eines dünnen Gummischlauches, der in der Mitte mit einem Schraubenquetschhahn abgeklemmt ist, die Spitze des Bajonnetes abgebrochen. Dann leitet man, um etwa ausgeschiedenen Kohlenstoff nachträglich zu verbrennen, getrockneten Sauerstoff durch die Röhre, bis das metallische Kupfer sich zu oxydiren beginnt und verdrängt die gebildete Kohlensäure und den Sauerstoff durch Luft, wobei man durch Heben oder Senken des Quecksilbergefässes der Luftpumpe den Gasstrom beliebig reguliren kann.

Hierauf werden die Apparate auseinandergenommen und, nachdem sie die Temperatur des Wägeraumes angenommen haben, gewogen. Der Stickstoff wird gemessen, sein Gewicht unter Berücksichtigung der Tension des Wasserdampfes, der Temperatur und des Barometerstandes berechnet.

Die Methode fordert zur Ausführung etwa dieselbe Zeit wie die Dumas'sche Stickstoffbestimmung; sie ist von besonderem Werth für die Analyse explosiver Verbindungen, weil der veränderte Druck einen anderen Siedepunkt bedingt. So kann bekanntlich das Nitroglycerin im luftleeren Raume verbrannt und destillirt werden, ohne dass Explosion erfolgt, nicht aber bei gewöhnlichem Atmosphärendruck.

Beleganalysen.

Analyse des Anilins.

	gefunden: I.	II.	III.	berechnet:
Kohlenstoff	77,3 %	77,9 %	77,4 %	77,4 %
Wasserstoff	7,6 «	7,8 «	8,8 « *)	7,5 «
Stickstoff	14,8 «	15,0 «	14,9 «	15,0 «
An Substanz verwendet	0,2689 g	0,1154 g	0,1089 g	

Analyse der Pikrinsäure.

	gefunden:			berechnet:
Kohlenstoff	31,3 %	31,7 %	31,1 %	31,4 %
Wasserstoff	2,4 « *)	1,6 «	1,5 «	1,3 «
Stickstoff	17,9 «	18,3 «	18,1 «	18,3 «
An Substanz verwendet	0,1785 g	0,164 g	0,3333 g	

Analyse des Nitroglycerins.

	gefunden:				berechnet:
Kohlenstoff .	15,6 %	15,7 %	15,7 %	16,3 %	15,8 %
Wasserstoff .	2,6 «	2,9 «	2,4 «	2,3 «	2,2 «
Stickstoff . .	18,5 «	18,8 «	18,9 «	18,7 «	18,5 «
An Substanz verwendet .	0,144 g	0,210 g	0,2803 g	0,3620 g.	

Vorausgesetzt, dass man nur beim Evacuiren die Verdünnung vor und nach der Analyse bis zu derselben Grenze treibt, so müssen die Gasreste, welche in der Röhre bleiben, in beiden Fällen gleich gross sein, es werden keine Fehler für die Analyse daraus erwachsen, wenn diese restirenden Gase innerhalb gewisser Grenzen gleiche Zusammensetzung haben. Da nun aber anfangs die Verbrennungsröhre mit Luft erfüllt ist, nach der Verbrennung mit einem Gasgemisch von Wasserdampf, Kohlensäure und Stickstoff, in welchem, in weitaus der Mehrzahl der Fälle, der Stickstoffgehalt ein sehr geringer ist, so würde die Stickstoffbestimmung zu hoch ausfallen, falls man nicht wie oben beschrieben Sauerstoff in der Röhre entwickelt, da beim anfänglichen Evacuiren ein gewisser an Stickstoff reicher Luftrest bleibt, welchen die bei der Verbrennung entwickelten Gase verdrängen, während nach der Verbrennung ein Gasgemisch mit geringem Stickstoffgehalt restirt. Abgesehen davon,

*) Es war Asbest in das Chlorcalciumrohr geführt worden.

dass man bekanntlich durch Erfüllen eines Raumes mit einem absorbirbaren Gase und darauf folgende Absorption desselben, die grössten Gasverdünnungen herstellen kann, die überhaupt erreichbar sind, so gleichen sich, wenn man wie beschrieben Sauerstoff entwickelt, da dieser nicht aus der Röhre entweichen kann, vielmehr vom metallischen Kupfer zurückgehalten wird, die Fehler, welche die unvollständige Leere veranlassen könnte, aus.

Was speciell die Analyse des Nitroglycerins anbelangt, so kann man, da das bei der Verbrennung desselben sich bildende Gasgemisch von Wasserdampf, Kohlensäure und Stickstoff sehr reich an letzterem ist, die Entwicklung von Sauerstoff weglassen, wenn man die Verbrennung in einer ganz kurzen, etwa 20 cm langen Röhre vornimmt. Man kann ferner, da das Nitroglycerin auch im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur nicht merklich verdampft, dassselbe in einem Schiffchen abwägen und direct mit Kupferoxyd mischen. Man beschickt die Verbrennungsröhre mit einer circa 6 cm langen Schicht Kupferpulver und einer eben so langen von Kupferoxyd, führt das Schiffchen ein, füllt die Röhre mit Kupferoxyd an und zieht sie zu einem Bajonnet aus. Die Röhre wird möglichst luftleer gepumpt und vom metallischen Kupfer aus langsam zum Glühen erhitzt, im Uebrigen verfährt man wie oben beschrieben.

Bei 290 mm Druck innerhalb der Verbrennungsröhre verbrannte das Nitroglycerin bei meinen Analysen noch ohne Explosion.

Diese Arbeit wurde hervorgerufen durch elementaranalytische Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen eines chemisch reinen Nitroglycerins, welche Herr Professor Schmitt im luftverdünnten Raume ausführen liess.

Ich bin jetzt mit der Ausarbeitung einer Methode beschäftigt, welche nach dem gleichen Principe Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff gleichzeitig zu bestimmen gestattet.

Herrn Professor Schmitt, dessen Assistent zu sein ich die Ehre hatte, spreche ich schliesslich meinen wärmsten Dank aus, für die Liebenswürdigkeit, mit der er mir sämmtliche Mittel seines Laboratoriums zur Disposition stellte.

Dresden, den 4. Mai 1878.

Die Mostwage

nach

Dr. B. Haas.

Der Zuckergehalt des Traubensaftes wird am genauesten nach der Fehling'schen Methode mittelst alkalischer Kupferlösung bestimmt. Diese Methode liefert aber nur dann genaue Resultate, wenn sie von einem geübten Chemiker, der alle Fehlerquellen zu vermeiden versteht, ausgeführt wird; für Praktiker hingegen ist sie durchaus nicht zu empfehlen, da man bei nicht ganz strenger Befolgung aller hierbei nöthigen Vorsichtsmaassregeln leicht Fehler von 3 bis 5% (oft noch grössere) begehen kann. Es ist daher besser, dem Praktiker ein Instrument in die Hand zu geben, mit welchem er auf ganz einfache und bequeme Weise den Zuckergehalt eines Mostes rasch und dabei doch annähernd genau bestimmen kann.

Zu diesem Zwecke sind bereits verschiedene Mostwagen construirt worden, an deren Scala entweder Grade oder Zuckerprocente abzulesen sind. Zu den ersteren gehören die Oechsle'sche Mostwage, bei welcher die Grade nichts anderes als das um die Einheit verminderte specifische Gewicht des Mostes bedeuten, und die Wagner'sche Mostwage, welche nach dem Principe des Baumé'schen Aräometers construirt ist.

Bei den Mostwagen, welche Zuckerprocente angeben, beruht in der Regel die Construction der Scala darauf, dass von dem Extractgehalte des Mostes eine bestimmte Zahl für den Nichtzucker in Abzug gebracht wurde. Die Angaben der Mostwage hängen also, die richtige Construction derselben vorausgesetzt, lediglich von dem Nichtzuckergehalte des Mostes ab. Es ist nun wohl nicht vorauszusetzen, dass der Nichtzuckergehalt des Saftes aller Traubensorten gleich sei; selbst der einer und derselben Sorte kann in verschiedenen Jahren differiren. Es kann daher nur durch eine grosse Anzahl von Analysen entschieden werden, wie gross der durchschnittliche Nichtzuckergehalt der verschiedenen Mostsorten in verschiedenen Jahren ist, und nur diese Durchschnittszahl kann und darf als Grundlage für eine Mostwage dienen. Bisher lag keine genügende Anzahl von Mostuntersuchungen vor, um eine solche Durchschnittszahl mit Sicherheit angeben zu können, und die zu diesem Zwecke gewählten Zahlen waren eigentlich mehr oder weniger willkürliche.

In Frankreich, Italien und Portugal ist die Mostwage nach Dr. Guyot, unter dem Namen Gleucomètre, ziemlich verbreitet. Sie besitzt drei neben einander befindliche Scalen, von welchen die eine Grade Baumé, die zweite Zuckerprocente und die dritte die nach der Gährung des Mostes zu erwartenden Volumprocente Alkohol anzeigt. Die im Besitze der Versuchs-Station zu Klosterneuburg befindliche Guyot'sche Mostwage zeigt im Moste um 3 % weniger als das Balling'sche Saccharometer.

Bei der nach den Angaben des Freiherrn von Babo construirten Klosterneuburger Mostwage*) wurden für einen Most, der 20 % Extract enthält, 3 % Nichtzucker in Abzug gebracht. Um die Scala zu construiren, wurden 20 Grade des Balling'schen Saccharometers in 17 Theile getheilt, und die Theilung nach aufwärts fortgesetzt. Freiherr von Babo ging nämlich von der Voraussetzung aus, dass, je weniger Zucker ein Most enthält, desto geringer auch sein Gehalt an Nichtzucker sein müsse. Die Unrichtigkeit dieser Behauptung ergibt sich schon aus der einfachen Ueberlegung, dass, je weniger reif die Trauben sind, je weniger Zucker sie also enthalten, desto grösser der Säuregehalt des Mostes (bis zu einer gewissen Grenze) ist. Die Construction der Scala ist also eine ganz falsche, wie diess auch Dr. W. Pillitz**) bewies. Die bisherige Anwendbarkeit der Klosterneuburger Mostwage war nur dadurch einigermaassen gerechtfertigt, dass man sie bloss zur Bestimmung des Zuckergehaltes im Safte reifer Trauben empfahl, der unter normalen Verhältnissen bei uns nicht sehr weit über oder unter 17 % beträgt. Es zeigte sich jedoch in der Folge, dass sie selbst in der Nähe von 17 % einen meist um 1 % zu hohen Zuckergehalt angab, dass also die für den Nichtzuckergehalt des Mostes angenommene Zahl 3 zu niedrig sei. Auch dies wurde von Dr. W. Pillitz hervorgehoben, welcher als Nichtzuckergehalt der Traubensorte Kleinweiss aus einer Reihe von Untersuchungen, ausgeführt vom 1. August bis 30. September 1875, 4,3 % fand. Dass aber Dr. W. Pillitz in seinen Folgerungen so weit ging, dieser Zahl einen allgemeinen Werth beizulegen, war entschieden ganz ungerechtfertigt; er verfiel dadurch in einen ähnlichen Fehler, wie derjenige ist, welchen er dem Freiherrn von Babo in Bezug auf die Wahl der Zahl 3 zum Vorwurf machte. Wenn trotzdem die

---

*) Weinlaube 1869, S. 227.
**) Diese Zeitschrift 15, 267.

von Dr. W. Pillitz durch die Untersuchung einer einzigen Traubensorte gefundene Zahl den aus meinen zahlreichen Analysen sich ergebenden sehr nahe steht, wie dies aus dem Folgenden ersichtlich ist, so kann dies nur als ein Zufall betrachtet werden. Dr. W. Pillitz sagt selbst in seiner Abhandlung: »Es wäre freilich gewagt, auf Grundlage einer Untersuchungsreihe eines Jahrganges, ausgeführt mit einer einzigen Traubengattung eine Cardinalzahl für alle Fälle hinstellen zu wollen«, und doch behauptet er unmittelbar vorher, dass »man dieser Zahl allgemeinen Werth beilegen darf«.

Dr. W. Pillitz führt als Beweis für die allgemeine Gültigkeit seiner Zahl an, dass die vom Freiherrn von Babo gewählte Zahl 3, wenn diese auf 100 cc Most bezogen gedacht wird, durch Umrechnung auf 100 g Most in 4,3 übergehe. Die vom Freiherrn von Babo gewählte Zahl 3 war aber gar nicht auf 100 cc, sondern direct auf 100 g Most bezogen, wie es auch gar nicht anders sein konnte, da ja bei der Construction der Scala der Mostwage nichts weiter geschah, als dass 20 Grade des Balling'schen Saccharometers, welches Gewichtsprocente Zucker anzeigt, in 17 Theile getheilt wurden. Es ist daher erwiesen, dass Dr. W. Pillitz eine ganz willkürliche Annahme machte, als er den für die Traubensorte Kleinweiss gefundenen Nichtzuckergehalt von 4,3 % als mittleren Gehalt aller Traubensorten an Nichtzucker hinstellte.

In der k. k. chemisch-physiologischen Versuchs-Station für Wein- und Obstbau zu Klosterneuburg wurden von mir in den Jahren 1872, 1873 und 1874 zusammen 380 Moste der verschiedensten Traubensorten untersucht. Die Veröffentlichung dieser Untersuchungen wurde jedoch bis jetzt verzögert; sie soll demnächst im dritten Hefte der Mittheilungen der Versuchsstation, herausgegeben vom Leiter derselben, Prof. Dr. L. Rösler, erfolgen.

In der folgenden Tabelle sind nur die Resultate der in allen drei Jahren vorgenommenen Untersuchungen von 35 Mostsorten enthalten. Der durchschnittliche Nichtzuckergehalt sämmlicher 35 Moste in allen drei Jahren beträgt 4,20 %.

Sorten	Säure Proc.			Specif. Gewichte			Extract Proc. nach Balling			Zucker Proc. nach Fehling			Nichtzucker Proc.			Durchschn. Nichtzucker-gehalt
	1872	1873	1874	1872	1873	1874	1872	1873	1874	1872	1873	1874	1872	1873	1874	
Angster blau	6,8	9,9	7,2	1,086	1,078	1,082	20,6	18,8	19,7	18,0	15,0	14,7	2,6	3,8	5,0	3,8
Blaufränkisch	4,8	7,2	7,7	1,100	1,089	1,100	23,7	21,3	23,7	18,2	17,3	18,6	5,5	4,0	5,1	4,9
Bodenseetraube	6,5	8,7	10,8	1,097	1,084	1,084	23,1	20,2	20,2	19,4	15,6	15,4	3,7	4,6	4,8	4,4
Burgunder blau	5,9	6,5	8,7	1,101	1,094	1,093	23,9	22,4	22,2	20,9	17,6	17,3	3,0	4,8	4,9	4,2
„ weiss	6,0	7,2	7,7	1,101	1,091	1,094	23,9	21,7	22,4	21,9	19,1	17,2	2,0	2,7	5,2	3,3
Carmenet blau	5,2	5,2	6,6	1,092	1,090	1,079	21,9	21,5	19,0	19,5	17,6	16,5	2,4	3,9	2,5	2,9
Dinka rother	6,1	8,8	7,5	1,090	1,090	1,086	21,5	21,5	20,6	19,1	18,4	15,6	2,4	3,1	5,0	3,5
Elben rother	7,0	8,2	7,5	1,093	1,067	1,080	22,2	16,3	19,3	17,6	12,8	13,1	4,6	3,5	6,2	4,8
Gutedel rother	7,0	6,9	6,4	1,079	1,072	1,075	19,0	17,4	18,1	16,3	13,1	13,9	2,7	4,3	4,2	3,7
„ weisser	5,3	5,8	6,3	1,076	1,074	1,075	18,4	17,9	18,1	16,6	13,7	14,3	1,8	4,2	3,8	3,3
Kardarka blauer	7,1	8,8	10,1	1,099	1,071	1,085	23,5	17,2	20,4	19,0	13,5	16,2	4,5	4,1	4,2	4,3
Kleinweiss	6,7	6,1	6 5	1,093	1,095	1,089	22,2	22,6	21,3	17,7	16,6	17,0	4,5	6,0	4,3	4,9
Krachgutedel	4,2	4,6	5,0	1,080	1,080	1,076	19,3	19,3	18,4	16,6	14,7	13,9	2,7	4,6	4,5	3,9
Liverdun blauer	6,2	9,0	9,2	1,103	1,088	1,094	24,4	21,1	22,4	22,1	14,6	17,3	2,3	6,5	5,1	4,6
Mosler gelber	5,5	9 5	8,8	1,100	1,077	1,092	23,7	18,6	21,9	19,0	14,7	17,3	4,7	3,9	4,6	4,4
Muscateller gelber	5,9	5,5	6,6	1,104	1,093	1,101	24,6	22,2	23,9	21,7	16,6	20,2	2,9	5,6	3,7	4,1
Müllerrebe blau	5,5	8,3	9,9	1,105	1,085	1,087	24,8	20,4	20,8	19,6	15,1	17,4	5,2	5,3	3,4	4,6
Oesterreichisch weiss	7,1	8,6	11,0	1,101	1,092	1,094	23,9	21,9	22,4	20,2	17,0	17,2	3,7	4,9	5,2	4,6
Ortlieber gelber	5,3	7,0	6,0	1,090	1,081	1,084	21,5	19,5	20,2	18,5	14,4	15,6	3,0	5,1	4,6	4,2
Portugieser blau	5,6	5,5	5,0	1,107	1,097	1,100	25,2	23,1	23,7	21,3	19,0	18,9	3,9	4,1	4,8	4,3
Riesling roth	6,0	9,8	7,6	1,106	1,090	1,080	25,0	21,5	19,3	22,3	17,0	14,9	2,7	4,5	4,4	3,9
„ schwarz	5,8	6,2	12,2	1,095	1,088	1,086	22,6	21,1	20,6	18,6	16,7	15,3	4,0	4,4	5,3	4,6
„ weiss	5,8	9,3	8,5	1,102	1,078	1,085	24,1	18,8	20,4	21,6	14,7	15,4	2,5	4,1	5,0	3,9
Ruländer	4,7	5,6	7,5	1,100	1,103	1,096	23,7	24,4	22,8	19,1	20,1	17 2	4,6	4,3	5,6	4,8
Seetraube grüne	8,4	9,5	8,9	1,084	1,089	1,052	20,2	21,3	19,7	16,4	17,7	14,2	3,8	3,6	5,5	4,3
Steinschuller roth	6,1	5,2	5,2	1,078	1,081	1,081	18,8	19,5	19,5	16,3	15,2	15,7	2,5	4,3	3,8	3,5
Sylvaner grüner	5,7	10,0	7,7	1,095	1,080	1,090	22,6	19,3	21,5	18,6	14,5	16,4	4,0	4,8	5,1	4,6
Traminer rother	4,2	6,1	7,7	1,100	1,097	1,090	23,7	23,1	21,5	20,9	17,7	16,7	2,8	5,4	4,8	4,3
Trollinger blauer	5,8	10,4	7,5	1,083	1,075	1,086	19,9	18,1	20,6	17,6	13,9	16,1	2,3	4,2	4,5	3,7
Velteliner früh roth	5,0	5,6	8,1	1,098	1,100	1,106	23,3	23,7	25,0	20,0	18,2	18,8	3,3	5,5	6,2	5,0
„ grüner	5,1	7,7	7,1	1,090	1,094	1,094	21,5	22,4	22,4	19,1	16,7	17,9	2,4	5,7	4,5	4,2
„ weisser	6,4	6,3	7,0	1,102	1,079	1,105	24,1	19,0	24,8	18,3	16,3	20,1	5,8	2,7	4,7	4,4
Welschriesling	4,6	5,9	6,5	1,090	1,093	1,095	21,5	22,2	22,6	19,0	18,3	17,5	2,5	3,9	5,1	3,8
Wildbacher blau	7,3	12,5	11,7	1,094	1,079	1,088	22,4	19,0	21,1	17,8	13,4	16,7	4,6	5,6	4,4	4,9
Zierfandler roth	6,3	6,8	7,6	1,116	1,091	1,103	27,1	21,7	24,4	23,0	17,3	19,3	4,1	4,4	5,1	4,5
													Durchschnittszahl			4,3

Von den übrigen Mostsorten konnte nicht jede in allen drei Jahren untersucht werden. Berechnet man aber den Nichtzuckergehalt derselben, und nimmt von sämmtlichen 380 Mosten das Mittel des Nichtzuckergehaltes, so ergibt sich als Durchschnittszahl 4,22%.

Es kann daher 4,2% als durchschnittlicher Nichtzuckergehalt des Traubensaftes angenommen werden.

Dieses Resultat meiner dreijährigen Untersuchungen bildet die Grundlage zur Construction einer verbesserten Mostwage, welche ich vom Herrn Heinrich Kapeller jun. in Wien verfertigen liess, und die nun für alle Moste in allen Jahren angewendet werden kann.

Was die Construction dieser Mostwage anbelangt, so ging ich dabei von folgenden Gesichtspunkten aus:

1. Da der Nichtzuckergehalt der verschiedenen Moste beträchtlich differirt, so ist eine Mostwage, für deren Construction nur der durchschnittliche Nichtzuckergehalt einer grossen Anzahl von Mosten als Grundlage dient, für wissenschaftliche Untersuchungen ganz ungeeignet.
2. Für rein praktische Zwecke hingegen kann eine solche Mostwage angewendet werden; doch soll sie nur bei reifen Trauben, oder bei solchen, die nicht zu weit vom Reifestadium entfernt sind, zur Untersuchung des Mostes dienen, und zwar aus folgenden Gründen:

Unter unseren klimatischen Verhältnissen steigt der Säuregehalt des Mostes nach den bisherigen Untersuchungen in der ersten Periode der Entwicklung der Trauben (bis Mitte August), erreicht ein Maximum und beginnt dann zu sinken. Die Abnahme des Säuregehaltes erfolgt anfangs rapid (bis in der ersten Woche des September) und geht erst später langsam vor sich. Während dieser zwei Perioden, wo der Säuregehalt sehr schwankend ist, erst zu- und dann rasch abnimmt, soll die Mostwage nicht angewendet werden.

Dr. W. Pillitz hat wohl bei der Traubensorte Kleinweiss ein Constantbleiben des Nichtzuckergehaltes vom 1. August bis 30. September beobachtet. Diese eine Untersuchungsreihe genügt jedoch nicht, um sie für alle Fälle als maassgebend zu betrachten und als Grundlage für die Construction einer Mostwage zu benutzen.

Bei Trauben, die nach dem Eintritte der Reife noch lange am Stocke hängen gelassen wurden, um den Saft zu concentriren, soll die Mostwage ebenfalls nicht zur Bestimmung des Zuckergehaltes dienen,

weil mit der Vermehrung des letzteren, in Procenten ausgedrückt, gleichzeitig auch eine Vergrösserung des Nichtzuckergehaltes stattfinden muss.

3. Der Zuckergehalt der Moste schwankt bei uns von 11 bis 24 %. Es genügt also für praktische Zwecke eine Mostwage, die von 10 bis 25 % Zucker anzeigt, vollständig.

Dies vorausgesetzt, ergibt sich die Construction einer richtigen Mostwage von selbst. Da der durchschnittliche Nichtzuckergehalt der Moste 4,2 % beträgt, so hat man diese Zahl von dem jeweiligen Extractgehalte derselben abzuziehen, um den Zuckergehalt zu erfahren. Der Extractgehalt eines Mostes wird aber am einfachsten, und für praktische Zwecke hinreichend genau, mittelst des Balling'schen Saccharometers gefunden. Man braucht also nur die Grade der Scala dieses Instrumentes um 4,2 zu vermindern, um die Scala für die Mostwage zu erhalten. Die Scala der Mostwage, die von 10 bis 25 % Zucker im Moste anzeigen soll, muss daher bei 14,2° des Balling'schen Saccharometers beginnen und bis 29,2° reichen. Der erste Punkt ist natürlich mit 10, der zweite mit 25 zu bezeichnen.

Zum Schlusse will ich noch die Untersuchungen mehrerer anderen Chemiker anführen, aus welchen sich durch Berechnung ein durchschnittlicher Nichtzuckergehalt des Mostes ergibt, der dem von mir gefundenen sehr nahe steht:

Aus den Untersuchungen von Dr. A. Galimberti*) ergibt sich als durchschnittlicher Nichtzuckergehalt von 100 Mosten 4,13 %; aus denen von Dr. F. Ravizza**) für 21 Moste 4,20 %; aus denen von Prof. Sestini und G. del Torre***) für 28 Moste 4,41 %; aus denen von Prof. Dr. C. Neubauer†) für 12 Moste 3,80 %; aus denen von Dr. W. Pillitz††) für den Most der Traubensorte Kleinweiss, in verschiedenen Perioden der Reife, 4,30 %.†††)

---

*) Relazione dei lavori eseguiti nel laboratorio chimico della R. statione enologica sperimentale d. Asti, 1878, p. 43—45.

**) Relazione dei lavori etc. 1878, p. 95.

***) Annali di viticultura ed enologia italiana, 1873, p. 357.

†) Annalen der Oenologie, Bd. IV, S. 489 und Bd. V, S. 365.

††) Diese Zeitschr. 15, 271.

†††) Fast dieselben Resultate fand ich schon 1847 bei Untersuchung dreier Moste. Es lieferte nämlich Veltliner (ziemlich reif) 3,88 Proc., — Weisser Gutedel (nicht völlig reif) 4,23 und Cabernet gris (mässig reif) 3,99 Proc. Nichtzucker, vergleiche mein Lehrbuch der Chemie für Landwirthe, Forstmänner und Cameralisten, Braunschweig bei Fr. Vieweg und Sohn 1847, S. 641. R. F.

Ueber die neue Dr. Haas'sche Mostwage.

Von

Dr. **Wilhelm Pillitz.**

Die Oenologie hat einen Todten zu verzeichnen, und zwar einen Todten, welchem niemand eine Thräne des Beileides nachweinen wird. Ich meine die Klosterneuburger Mostwage. Dieselbe wurde in Nr. 10 der diesjährigen »Weinlaube« feierlich zu Grabe bestattet, und kein Geringerer als Dr. B. Haas, ihr begeisterter Anwalt und Vertheidiger von ehedem, ist es, der ihr die Leichenrede hält. Aber indem Herr Dr. Haas verkündet »le roi est mort« ruft er zugleich »vive le roi« und proclamirt eine »von ihm« construirte Wage als Panacee, die hinfüro alles weitere Nachdenken überflüssig macht.

Zwar wurde diese Mostwage im Jahre 1876 »versuchsweise« (siehe meine Abhandlung in dieser Zeitschrift **15**, 255) mit dem Unterschiede von einem Zehntel-Procent an der Scala, von mir construirt; zwar ist diese Mostwage seitdem in Hunderten von Exemplaren in Deutschland und Ungarn verbreitet und in späteren Controlversuchen*) als richtig befunden worden: da mir aber zur Begründung meiner Wage blos meine eigenen Versuche, ferner »eine Masse auswärtiger Analysen«, (s. das.) von denen einige in meiner Abhandlung angeführt sind, und ausserdem noch der rectificirte Werth der Klosterneuburger Zahl für Nichtzucker zu Gebote stand, so meint Herr Dr. Haas sei der Umstand, dass ich die richtige Zahl für Nichtzucker angegeben habe »blos Zufall« und sei ausschliesslich Er berechtigt als Begründer jener Zahl zu gelten, weil — nun weil er meine Angabe an 380 verschiedenen Mosten bewährt gefunden hat.

Dabei ist nur Eines auffallend. Die 380 Versuche datiren nach Herrn Dr. Haas' eigener Angabe aus den Jahren 1872 bis 1874. Im Jahre 1874 musste also Herr Dr. Haas die richtige Zahl für Nichtzucker bereits kennen. Woher kommt es nun, dass er im Besitze seiner Daten noch im October des Jahres 1875 (Weinlaube daselbst) den seligen Professor Preysz so hart anfuhr, als derselbe die Mangelhaftigkeit der Klosterneuburger Mostwage constatirte und auf die Nothwendigkeit einer Correctur hinwies? Herr Dr. Haas sagt: »Je tiefer der Zucker-

---

*) Diese Zeitschrift **16**, 48. Diese Versuche wurden nicht mit Kleinweiss, sondern mit den verschiedensten Traubengattungen, wie sie täglich auf dem

gehalt des Mostes unter 17 % herabsinkt, desto mehr weichen die Angaben der Klosterneuburger Mostwage von dem wirklichen Zuckergehalte ab, weil dann Säure und Extractivstoffe mehr als 3 % ausmachen.« Also bei 17 % machen sie nicht mehr aus.

Herr Dr. Haas vertheidigt a. a. O. die Klosterneuburger Mostwage »auf Grund praktischer Erfahrungen« zu einer Zeit, wo er bereits im Besitze jener praktischen Erfahrungen war, welche die Unbrauchbarkeit der Klosterneuburger Mostwage ad oculos demonstriren und welche beweisen, dass Professor Preysz denn doch nicht so ganz Unrecht hatte, wenn er sich vermaass in Bezug auf die Unfehlbarkeit dieses Instrumentes einige bescheidene Zweifel zu hegen. Er hält dem Prof. Preysz gegenüber noch fest an der Zahl 3 für Nichtzucker, zu einer Zeit, da ihm seine 380 Analysen — wennn er die richtigen Folgerungen abzuleiten verstand — dasjenige sagen mussten, was er heute, nach dem Erscheinen meiner Abhandlung, richtig herausfand, dass nämlich der Nichtzucker nicht 3, sondern 4,3 respective 4,2 Proc. ausmacht.

Markte gekauft wurden, angestellt. Die Tabelle enthält leider in Folge mangelhaften Abschreibens einige Fehler; ich erlaube mir dieselbe hier im corrigirten Zustande wieder zu geben.

Trauben vom	Specifisches Gewicht.		Extract nach Balling.	Zucker.					Guyot-Salleron's Wage.
	Pyknometer.	Meine Mostwage.		Titrirt mit Chamäleon in 100 g Most.	Balling'sches Extract minus 4,3.	Meine Mostwage.	Klosterneuburger Wage.	Guyot's Wage.	
2. Septbr.	1,0644	1,0640	15,7	11,97	11,4	11,25	13,5	15,0	12,5
6. "	1,0614	1,0617	15,0	10,11	10,7	10,75	12,5	14,0	11,5
12. "	1,0727	1,0724	17,6	12,76	13,8	13,25	15,0	16,75	14,0
18. "	1,0669	1,0670	16,3	12,8	12,0	12,25	13,5	15,25	12,6
22. "	1,0743	1,0757	17,99	14,2	13,7	14,0	15,0	16,5	14,0
26. "	1,0595	1,0617	14,5	11,07	10,2	10,75	12,00	13,25	10,75
28. "	1,0615	1,0617	15,02	11,28	10,72	10,75	12,5	14,0	11,25
2. Octbr.	1,0707	1,0703	17,16	11,8	12,9	12,75	14,25	16,0	13,25
3. "	1,0692	1,0692	17,81	11,5	12,51	12,5	14,1	15,5	13,25
6. "	1,0648	1,0659	15,8	11,88	11,5	11,75	13,0	14,5	12,0

Doch ich muss der Deutlichkeit halber hier etwas länger verweilen. In meiner Abhandlung sprach ich die Vermuthung aus, dass die v. Babo'sche Zahl 3 für Nichtzucker wahrscheinlich daher entstand, dass man von dem Balling'schen Gesammtextracte, der sich bekanntlich auf Gramme Substanz in 100 Grammen Most bezieht, diejenige Zuckerquantität in Abzug brachte, welche in 100 cc desselben Mostes enthalten ist. Herr Dr. Haas verwahrt sich hingegen »da ja bei der Construction der Scala der Mostwage weiter nichts geschah, als dass 20 Grade des Balling'schen Saccharometers in 17 Theile getheilt wurden.« Ja, warum wurden die 20 Grade in 17 und nicht in 15,7 resp. 15,8 Theile getheilt? Zeigt doch die Fehling'sche Titration bei einem 20 % Extract (nach Balling) enthaltenden Moste 17 Proc. Zucker, die auf 100 g Most umgerechnet 15,7 % und nicht 17 % Zucker ergeben.

Es ist also nicht erwiesen, dass ich »willkürlich« vorgegangen bin, sondern erwiesen ist, dass Herr Dr. Haas vor dem Erscheinen meiner Abhandlung trotz seiner 380 Analysen über den wahren Berechnungsmodus nicht im Reinen war; erwiesen ist ferner, dass ich ein vollkommenes Recht hatte die rectificirte Zahl der Klosterneuburger Mostwage als Beleg zu benutzen für meine Annahme, die seitdem durch die Arbeiten des Herrn Dr. Haas und des Herrn E. Mach eine so glänzende Rechtfertigung gefunden hat.

Herr Dr. Haas belehrt uns weiter, dass »bei Trauben, die nach dem Eintritt der Reife noch lange am Stocke hängen gelassen würden, die Mostwage nicht zur Bestimmung des Zuckergehaltes dienen kann.« Er kommt aber leider auch mit dieser Belehrung zu spät. In meiner bezgl. Abhandlung heisst es wörtlich: »Wie sich nun die einzelnen Extractstoffe unter einander und zur Saftmenge im Stadium der Ueberreife verhalten, dafür glaube ich, gibt es noch keine Regeln von allgemeiner Gültigkeit und am wenigsten ist die Mostwage das Instrument, welches hierüber Aufschluss zu geben vermöchte.«

Dasselbe Schicksal theilt meine Hypothese in Bezug auf die Zuckerbildung der Trauben, die uns Herr Dr. Haas in seinen »Studien über das Reifen der Trauben« p. 6 zum Besten gibt — wonach der Zucker aus dem in den Reben enthaltenen Quercitrin abgespalten wird. Der diesbezügliche Passus in meiner Abhandlung lautet: »Man ist gewohnt Säure und Zucker im Moste gleichsam als Gegensätze zu betrachten. Ich glaube, dass die Säure zur Zuckerbildung nothwendig ist. Herr Professor Neubauer hat nämlich in den Blättern und jungen Trieben der Wein-

rebe das Vorhandensein von Quercitrin nachgewiesen; da nun dieser Körper wie bekannt durch Einwirkung verdünnter Säuren, in Zucker und Quercetin gespalten wird, so scheint mir die Säure dazu bestimmt, eben diese Spaltung hervorzubringen, wo dann das eine Spaltungsproduct, der Zucker, auf dem Wege der Saftcirculation in die Beeren gelangt, während das Quercetin ausgeschieden wird. In der That hat Prof. Neubauer nach der Lese auch blos das Quercetin in den Blättern und Trieben vorgefunden.«

Nach alledem kann es mir nur sehr schmeichelhaft sein, dass Herr Dr. Haas meine Ueberzeugungen zu den seinen macht, nur bin ich mit der Form, in welcher er dieses thut, nicht einverstanden.

Der ganze Streit um die Priorität erscheint mir übrigens kaum der Mühe werth, aber es muss einmal frei und unumwunden herausgesagt werden, dass die von Herrn Dr. Haas eingeführte Mostwage mein Product ist, so wie die frühere Klosterneuburger Mostwage die veränderte aber nicht verbesserte Mostwage des sel. Prof. Preysz vom Jahre 1862 gewesen (s. meine Abhandlung*) Nachtrag) und Herr Dr. Haas wäre jedenfalls richtiger vorgegangen, wenn er einfach erklärt hätte, dass er meine Mostwage mit der Modification von 4,2 anstatt 4,3 acceptirt, so wie sie in Deutschland hie und da bereits ohne Modification acceptirt wurde.

Budapest im Juni 1878.

Vorläufige Anzeige bezüglich der Analyse des Zsadányer Meteoriten.

Von

Prof. Dr. V. Wartha.

Als ich vor zwei Jahren von dem geehrten Ausschusse des naturwissenschaftlichen Vereins mit der chemischen Analyse des Zsadányer Meteoriten betraut wurde, da ahnte ich nicht, dass ich der mir gestellten Aufgabe selbst nach dem langen Zeitraume von zwei Jahren noch nicht in vollem Maasse werde gerecht werden können. Einestheils meine so beschwerlichen administrativen Agenden, anderentheils der Wunsch

*) Diese Zeitschrift 15, 275.

die mir zur Verfügung gestellte sehr geringe Menge des zu prüfenden Materials (alles zusammen 30 g) in möglichst zweckmässiger Weise zu untersuchen, waren Schuld an der Verzögerung.

Zunächst war eine ganze Reihe von vorbereitenden Versuchen erforderlich, um die in Anwendung zu bringenden Prüfungsmethoden fest zu stellen und um die einzelnen Mineralbestandtheile mechanisch zu trennen.

Ich lege nämlich auf letzteren Umstand grösseres Gewicht als auf die Gesammtanalyse und ich glaube, dass nur dieser Weg sicher zur Erkenntniss der Bestandtheile führt.

Den zu den vorbereitenden Versuchen benutzten Knyahinyaer Meteorstein war Herr Prof. Dr. Szabó so freundlich mir zur Verfügung zu stellen. Der frische Bruch des Zsadányer Meteoriten unterscheidet sich wesentlich von jenem aus Knyahinya. Während dieser letztere eine sehr harte, kleingekörnte und fest zusammenhängende Masse bildet, ist der graue Zsadányer Stein leicht zerreibbar und von rauher Oberfläche. Die darin enthaltenen beinahe zinnweissen, sehr kleinen Eisentheilchen verleihen der Bruchfläche einen schwachen Stahlglanz, der aber bald verschwindet; denn wie dieselbe mit der feuchten Luft in Berührung kommt, so überziehen sich die Eisentheilchen schon nach einigen Stunden mit Rost, und es zeigen sich an der Bruchfläche braune Punkte von Eisenoxydhydrat. Es ist aus diesem Grunde nicht möglich einen Dünnschliff für mikroskopischen Gebrauch zu erhalten. Ich habe auf der frischen Bruchfläche mit Hülfe des Vergrösserungsglases neben dem Eisen noch bronzefarbigen Troilit, kleine weisse Krystalle, und einen schwarzen nicht metallartigen Körper gefunden, welchen auch Kenngott in ganz geringer Menge in dem Knyahinyaer Meteor fand, aber nicht näher bestimmen konnte. Wegen näherer Bestimmung dieses schwarzen Körpers behandelte ich mit verschiedenen Lösungsmitteln zuerst den Knyahinyaer und dann den Zsadányer Stein und fand, dass die Abscheidung dieses interessanten Körpers am besten in folgender Weise gelingt. Ich gab den Meteorit in eine Platinschale und übergoss ihn mit 50 procentiger Salzsäure. Ich tauchte dann in die Flüssigkeit den Hals einer Platinretorte in der Weise, dass das Innere derselben noch mit der äusseren Luft in Berührung blieb. Die Retorte enthielt rauchende Flusssäure, welche erwärmt wurde. Die entweichenden Flusssäuredämpfe wurden von der kalten Salzsäure absorbirt, wobei das Mineral mächtig angegriffen wurde. Nach einigen Stunden verschwand die Kieselsäure und waren das Eisen sowie der grösste Theil der übrigen metallischen Bestandtheile

gelöst, mit Ausnahme des Fluormagnesiums, von welchem letzteren es jedoch ein Leichtes war das schwarze Mineral in vollkommen unversehrtem Zustande abzuscheiden. Dieses letztere blieb nämlich in prächtigen, glänzenden, oktaëdrischen Krystallen zurück, welche mit dem Löthrohr untersucht sich als sogenannter Picotit, eine Art des Chromeisensteins, erwiesen. Selbst von dem Knyahinyaer Stein, in welchem nach der Analyse des Herrn Piribauer das Chrom nur in Spuren vorhanden ist, gelang es mir aus 4 g des Untersuchungsmaterials drei kleine Picotitkrystalle zu gewinnen. Die oben erwähnten weissen Krystalle untersuchte ich nicht, weil mit der mineralogischen Untersuchung Herr Prof. Krenner sich beschäftigt.

Zur mechanischen Analyse der Meteoriten halte ich folgende Methode für die beste. Der Stein wird möglichst fein zu Staub zerrieben, was aber wegen der Anwesenheit der Eisenstückchen sehr erschwert ist. Sodann schlämmt man den Staub so lange mit reinem Alkohol aus, bis die groben Körner vollkommen abgeschieden sind. Ist das geschehen, so klaubt man die eisenhaltigen Theilchen mit einem magnetischen Federmesser heraus und zerreibt sie neuerdings unter einem neuen Alkoholaufguss, und zwar so lange, als neben dem Eisenstaub noch Mineralstaub sichtbar ist. Bei dieser Behandlung verändert sich das sonst so leicht oxydirbare Eisen nicht im geringsten und der ausgeschiedene Mineralstaub kann durch vorsichtiges Ausschlämmen noch weiter darauf untersucht werden, ob sich in ihm nicht etwa 2—3 verschieden gestaltete Bestandtheile unterscheiden lassen. Aus der Prüfung dieser letzteren kann man auf die Beschaffenheit des ganzen Gemenges mit Sicherheit zurückschliessen.

Als sehr wichtig erschien mir die Untersuchung, ob in den Eisentheilen des Meteors gasartige Körper enthalten sind, oder nicht? Diese Frage wurde in folgender Weise gelöst.

Ein ganz frisches Stück Meteorstein (ca. 6 g) wurde in ein starkwandiges Glasrohr derart eingeschmolzen, dass ein Theil dieses Letzteren ein Capillarröhrchen bildete. Mittelst eingeschmolzener Platindrähte wurde das Ueberschlagen elektrischer Funken bewerkstelligt, bei deren Glanz man das Gasspectrum beobachten konnte. Das Rohr wurde mit der Geissler'schen Quecksilberluftpumpe vollständig entleert, worauf man dann die Lichterscheinung im Capillarröhrchen mittelst des Spectroskopes ununterbrochen beobachten konnte. Das Meteorstück wurde so sehr erhitzt, dass die Glasröhre erweichte. Ausser einem sehr schwachen Hydrogenspectrum war nichts zu bemerken. Gase wurden nicht entwickelt, das

Aeussere des Steines veränderte sich nicht, wodurch auch erwiesen ist, dass in demselben der Schwefel nicht als Pyrit, sondern als einfaches Eisensulfid vorhanden ist, was übrigens auch aus dem Umstande hervorgeht, dass das gepulverte Material mit saurem schwefelsaurem Kali zusammengerieben den Geruch von H_2S entwickelt, was der Pyrit nicht thut.

Der Knyahinyaer Stein zeigt dieselbe Erscheinung, daher ich glaube, dass auch in diesem der Schwefel nicht in der Form von FeS_2 (wie es Herr Piribauer annahm), sondern als Troilit vorhanden ist.

Die weitere Analyse des Zsadányer Steines hat Dr. Wilhelm Pillitz übernommen. Er beabsichtigt bei Bestimmung des Eisens die Boussingault'sche Methode zu dem Zwecke anzuwenden, um zu eruiren, ob in den eisenhaltigen Theilen nicht etwa reine Kohle oder metallisches Silicium enthalten sei.

Die Bestimmung der Salpetersäure im Brunnenwasser.

Von

Dr. Josef Maria Eder.

Vor einiger Zeit lieferte ich eine kritische Studie über die verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Salpetersäure.*) Bei der Beurtheilung derselben legte ich auf den Einfluss, den die nebenbei anwesenden organischen Substanzen auf die Befunde der Salpetersäurebestimmung nehmen, grossen Werth, denn die Brauchbarkeit der Methoden hängt in vielen Fällen geradezu davon ab, dass die organischen Substanzen die Genauigkeit des Resultates möglichst wenig beeinträchtigen; durch die passende Entfernung jener kann man ebenfalls zum Ziele gelangen.

Namentlich für die zweifelsohne sehr wichtige Bestimmung der Salpetersäure im Brunnenwasser sind diese Umstände von Belang. Für diesen Zweck sind mehrere Methoden vorgeschlagen worden, die mehr oder weniger ihren Zweck erfüllen.

Was die Anwendbarkeit der A. Wagner'schen Methode**) der Bestimmung der Salpetersäure — mittelst Chromoxyds und Soda in der

*) Diese Zeitschrift **16**, 267 ff.

**) In meiner erwähnten Abhandlung wurde in Folge eines Druckfehlers R. Wagner statt A. Wagner als der Urheber der Methode angeführt.

Hitze und im Kohlensäurestrom*) — bei Gegenwart von organischen Substanzen betrifft, so habe ich nachgewiesen,**) dass die dadurch erhaltenen Resultate ganz unbrauchbar werden, wenn man die mit den organischen Substanzen gemengten Nitrate mit dem Gemenge von Chromoxyd und Soda erhitzt, um aus der entstandenen Chromsäure die Salpetersäure zu berechnen; wie leicht einzusehen ist, wird dann ein grosser Theil der Chromsäure reducirt und die Zahlen für Salpetersäure fallen viel zu niedrig aus.

Um aber diese Methode dennoch zur Bestimmung der Salpetersäure im Brunnenwasser (also neben einer relativ kleinen Menge von organischen Substanzen) verwenden zu können, schlug A. Wagner***) vor, die organische Substanz durch Kaliumhypermanganat zuvor zu zerstören, ohne hierbei Verlust an Salpetersäure zu erleiden und dann erst die letztere zu bestimmen.

Man wendet hierbei je ein Liter des zu untersuchenden Wassers an, giesst dasselbe in eine Porzellanschale, versetzt es mit chemisch reiner Soda bis zur alkalischen Reaction, erhitzt bis zum Kochen und setzt Kaliumhypermanganat bis zur tief rosenrothen Farbe zu. Dass in alkalischer Lösung die organischen Substanzen zum grössten Theil leicht, ja leichter als in saurer Lösung angegriffen werden, hatte schon Schulze†) gezeigt. Das Wasser wird nun auf ein kleines Volumen, etwa 30 Cubikcentimeter, abgedampft, wobei man durch zeitweises Nachtröpfeln der Hypermanganatlösung die Lösung roth gefärbt erhält. Das Filtrat wird nach dem vollständigen Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaction versetzt und — falls die rosenrothe Farbe verschwindet (in Folge der Zerstörung der Oxalsäure) — wird wieder soviel Kaliumhypermanganat zugesetzt, bis noch nach einer halben Stunde die Farbe schwach rosenroth bleibt. Schliesslich wird mit Baryt wieder alkalisch gemacht, wodurch die Schwefelsäure entfernt wird, und sofort mit überschüssigem Natriumcarbonat gefällt. Das Filtrat wird zur Trockne gebracht, mit Soda und Chromoxyd gemengt und in der bekannten Art analysirt.

Durch diesen Vorgang werden die organischen Substanzen recht vollständig oxydirt, ohne dass Salpetersäure entweichen könnte. Dass

*) Dingler's polyt. Journ. **200**, 120.
) Diese Zeitschrift **16, 290.
***) Zeitschr. f. Biologie 1871, p. 316.
†) Dingler's polyt. Journ. **128**, 197.

etwa anwesende stickstoffhaltige organische Substanzen in Folge der Oxydation nicht vielleicht Salpetersäure liefern, zeigt A. Wagner a. a. O.

Um festzustellen, ob die durch Oxydation der organischen Substanzen mittelst Kaliumhypermanganats entstehenden Producte wirklich keinen Einfluss auf das Resultat der Analyse üben, bestimmte ich in einem schlechten, sehr unreinen, gelblich gefärbten Brunnenwasser, welches in Folge seines hohen Gehaltes an Salpetersäure, an anderen mineralischen Bestandtheilen und an organischen Substanzen niemals als Trinkwasser benutzt wird, den Gehalt an Salpetersäure einerseits nach A. Wagner's, andererseits nach Tiemann's Methode,*) von der Richtigkeit welch' letzterer ich mich durch die früheren Untersuchungen überzeugt hatte. Auch andere Chemiker haben dies bestätigt und stimmen mit mir namentlich auch darin überein, dass sie zur Bestimmung von Salpetersäure im Brunnenwasser vorzüglich geeignet ist und genaue Resultate liefert.

Ein Liter des erwähnten Brunnenwassers gab nach dem Trocknen bei 140° bis 150° C. einen Abdampfrückstand von·

a	b
0,9214 g	0,9181 g.

Zur Bestimmung der Salpetersäure nach Tiemann's Methode wurde der Rückstand von 1 Liter mit Wasser extrahirt, das Filtrat mittelst Salzsäure und Eisenchlorürs zersetzt, das beim Kochen entweichende Stickoxyd über Natronlauge aufgefangen und gemessen. Ich erhielt

82,6 cc Stickoxyd bei 15,0° C. und 758,0 mm Barometerstand.

Das reducirte Volumen ist 76,7 cc, welche 0,1854 g Salpetersäure im Liter entsprechen.

Die ungemein grosse Menge des erhaltenen Stickoxydes bewog mich noch einige Bestimmungen mit einer kleineren Menge des Brunnenwassers vorzunehmen, welche sicherer ausfallen mussten, denn mit meiner Messröhre konnte ich bei so grossen Mengen nicht gut arbeiten.

Ich verwendete nur die Hälfte des Wassers zur Analyse und fand in dem Abdampfrückstand von einem halben Liter Wasser:

a) 42,9 cc Stickoxyd bei 15,5° C. und 756,3 mm Barometerstand.

Das reducirte Volumen beträgt 39,7 cc, woraus sich eine Menge von 0,1920 g Salpetersäure pro Liter berechnet.

b) 42,7 cc Stickoxyd bei 15,0° C. und 754,0 mm Barometerstand.

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **11**, 920; diese Zeitschr. **16**, 300.

Das reducirte Volumen beträgt 39,4 cc, was einer Menge von 0,1904 g Salpetersäure pro Liter entspricht.

c) 43,0 cc Stickoxyd bei 16,0° C. und 754,0 mm Barometerstand. Das reducirte Volumen ist 39,6 cc Stickoxyd, welches 0,1914 g Salpetersäure pro Liter entspricht.

Die drei letzten Bestimmungen stimmen also sehr gut überein und der daraus berechnete mittlere Gehalt des Wassers an Salpetersäure entspricht 0,1912 g Salpetersäure im Liter.

Die in demselben Wasser nach der beschriebenen Methode von A. Wagner ausgeführte Bestimmung der Salpetersäure ergab Resultate, welche mit den im Vorigen mitgetheilten Analysen ziemlich gut stimmen.

Die aus einem Liter Wasser erhaltene Chromsäure wurde als Chromoxyd gewogen und dieses betrug 0,2606 g, was 0,1842 g Salpetersäure pro Liter entspricht.

Bei einer zweiten Bestimmung wurden 0,2586 g Chromoxyd erhalten, was 0,1828 g Salpetersäure pro Liter entspricht.

Die nach A. Wagner's Methode erhaltenen Zahlen stimmen unter einander ganz befriedigend, jedoch weicht das aus ihnen berechnete Mittel, nämlich 0,1835 g Salpetersäure pro Liter, auf eine nicht zu verkennende Weise von dem nach Tiemann's Methode erhaltenen Befunde ab. Wie man sieht, gibt die sonst vorzügliche und elegante A. Wagner'sche Methode bei der Bestimmung der Salpetersäure im Brunnenwasser etwas zu niedrige Resultate. Dieser Verlust ist offenbar auf Rechnung der Oxydationsproducte der organischen Substanzen zu schreiben, oder rührt von solchen her, welche der Oxydation entgangen sind.

Trotzdem sind die Resultate genau genug, um die Wagner'sche Methode als eine gut anwendbare bezeichnen zu können, sobald es sich um die Bestimmung der Salpetersäure in Brunnenwassern, auch in sehr unreinen, handelt. Ist aber die zu bestimmende Salpetersäure neben einem grossen Ueberschuss von organischen Substanzen vorhanden, wie dies z. B. im Tabak oder Pflanzenextracten der Fall ist, so kann ich sie hierfür nicht mehr befürworten, denn es konnte mir nicht gelingen, die organischen Substanzen so vollständig zu zerstören, dass der Trockenrückstand nicht mehr Kaliumchromat partiell zu Chromoxyd reducirte.

Nach meinen Untersuchungen ist also die A. Wagner'sche Methode zur Bestimmung der Salpetersäure im Brunnenwasser, nach der Zerstörung der organischen Substanzen auf die angegebene Weise, wohl

geeignet, obschon ich die Tiemann'sche Methode zu diesem Zweck für praktischer halte, weil sie rascher und sicher zum Ziele führt.

Die Arbeiten wurden im chemischen Laboratorium des Herrn Prof. Dr. J. J. Pohl an der k. k. technischen Hochschule in Wien ausgeführt.

Ergänzende Notiz zur Weil'schen volumetrischen Kupfer-Bestimmung. *)

Von

Friedrich Weil.

Wenn eine beliebige Kupferlösung wenigstens mit ihrem doppelten Volumen reiner Salzsäure versetzt wird, so zeigt sie, zumal in der Siedhitze, durch gelb-grünliche Farbe noch die unwägbarste Spur von Kupfer an. Selbst wo Ammoniakflüssigkeit keine bläuliche Farbe mehr erzeugt, wird eine unwägbare Spur Kupfer noch mit genanntem Quantum an Salzsäure in der Siedhitze durch gelbliche Färbung erkannt.

Zinnchlorür reducirt und entfärbt augenblicklich diese so mit Salzsäure versetzte kochende Flüssigkeit und die Endreaction ist mit der grössten Schärfe durch die Entfärbung zu farbloser Flüssigkeit angezeigt, so dass man keines anderen Indicator's, keines Quecksilberchlorid's mehr bedarf.

Specielle Vorschriften.

1. Meine Normalkupferlösung enthält 0,1 g reines Kupfer in 10 cc.

2. Zur Titration werden 10 cc derselben mit 25 cc reiner Salzsäure versetzt. In diese kochende Lösung wird die Zinnchlorürlösung eingetröpfelt, die selbst ungefähr die Hälfte oder das Drittel ihres Volumens an reiner Salzsäure enthält, und die durch Auflösen von krystallisirtem Zinnchlorür in salzsäurehaltigem Wasser bereitet wird. Sobald die Farbe nur noch schwach gelblich ist, wird unter Schütteln tropfenweise Zinnchlorür zugesetzt, bis die Flüssigkeit gerade absolut farblos wie destillirtes Wasser ist, was zum Vergleich in einer Kochflasche aus weissem Glase neben der zum Versuche dienenden Kochflasche von gleichen Dimensionen steht. — Der Titer ist somit festgestellt.

*) Diese Zeitschrift 9, 297.

3. Kupfererz, Legirung oder eine beliebige zu analysirende Kupfer enthaltende Substanz wird nach Auflösung und — bei Anwendung von Salpetersäure — nach Austreiben derselben, mit Wasser im Messcylinder auf ein bestimmtes Volumen gebracht und nach Bedarf 10 oder 20 cc der Flüssigkeit, die ungefähr 0,05 bis 0,1 g Kupfer enthalten können wie oben nach Zusatz von 25 oder 50 cc reiner Salzsäure titrirt. Die Resultate sind von absoluter Genauigkeit. — Während der Titration in der Siedhitze bleibt die Kochflasche mit Salzsäuredämpfen beständig erfüllt, so dass nicht die geringste Oxydation durch Luft stattfindet.

4. Ist neben Kupfer Antimonsäure (SbO_5) in Lösung, so zeigt das verbrauchte Volumen Zinnchlorür zugleich mit dem Kupfer die vorhandene Quantität Antimon an. Nach beendigter Reaction hat man dann die Flüssigkeit in einer flachen Porzellanschale nur an der Luft stehen zu lassen. Eine Nacht ist mehr als hinreichend. Die Luft bewirkt vollständige Ueberführung des Kupferchlorürs zu gefärbtem Chlorid, während SbO_3 nicht im Geringsten oxydirt wird und auf der niedrigsten Oxydationsstufe verbleibt. Man titrirt nun nochmals diese an der Luft wieder gelbgrün gewordene Flüssigkeit mit Zinnchlorür und erhält jetzt nur den Gehalt an Kupfer, oder an Kupfer und Eisen, wenn auch Eisen zugegen ist.

5. Bei Anwendung von 25 cc Salzsäure auf 10 cc Lösung, wird durch Zinnchlorür allein das Eisenoxyd in der Siedhitze ebenfalls ganz genau titrirt, so dass es unnöthig ist einen Ueberschuss an Zinnchlorür mit Jodlösung zu titriren, da bei angegebener Quantität an freier Salzsäure die Entfärbung der Flüssigkeit allein als Indicator der Endreaction hinreicht.

Sind somit in der zu analysirenden Substanz Kupfer und Eisen vorhanden, so werden zuerst beide Metalle zusammen tirirt. In einer anderen Probe wird das Kupfer durch Kochen mit Zink metallisch niedergeschlagen, die abfiltrirte Flüssigkeit, die alles Eisen als Eisenoxydul enthält, wird mit Chamäleonlösung zu Eisenoxyd oxydirt, sodann durch Abdampfen auf ein kleines Volumen gebracht, wobei auch alles freie Chlor verjagt wird, $2^1/_2$ Volumina Salzsäure dazugegeben und unter Kochen mit Zinnchlorür das Eisen allein titrirt. — Durch Rechnung ergibt sich hieraus sowohl das Kupfer als das Eisen.

Die sonst so zeitraubende Analyse von Fahlerzen wird durch mein Verfahren ausserordentlich vereinfacht. — Kupfer, Eisen und An-

timon werden auf diese Weise schnell und mit grösster Schärfe mit Zinnchlorür bestimmt und während der kurzen Zeit der Titrirung wird keine Spur Arseniksäure reducirt.

Paris, den 29. April 1878.

Einfache und sichere Methode zur Einäscherung der verschiedenen Mehlsorten.

Von

H. Bornträger,

Assistent der Versuchsstation zur Untersuchung der Lebensmittel in Karlsruhe.

Da die Einäscherung des Mehles in Porzellan- oder Platinschalen sehr langwierig ist, so kann ich nicht umhin eine Methode anzugeben, die es ermöglicht ein Mehl binnen 15—20 Minuten weiss zu brennen.

Man mengt nämlich das abgewogene Mehl am besten in einer Porzellanschale mit der gleichen Menge von reinem krystallisirtem salpetersaurem Ammon und erhitzt alsdann so lange, bis sich die Mischung entzündet. Alsdann nimmt man die Lampe fort und lässt ruhig verpuffen. Den Rückstand bestreut man nochmals mit einigen Krystallen obigen Salzes, entzündet wieder vorsichtig, lässt verpuffen und glüht dann stark. Auf diese Weise gelingt es leicht, das Mehl ohne den geringsten Verlust binnen 15—20 Minuten weiss zu brennen. Ich habe vergleichende Versuche ausgeführt, indem ich das Mehl ohne salpetersaures Ammon veraschte und dann mit Hülfe desselben, und differirten die Resultate nur um 0,01—0,05 Proc.

Ueber den Wasserlein'schen Polarisationsapparat.

(Briefliche Mittheilung.)

Von

Prof. Dr. E. O. Erdmann in Berlin.

Die Besitzer Wasserlein'scher Polarisationsapparate*) und die Aerzte, welche mit diesen Apparaten den Harn von Diabeteskranken untersuchen lassen, wird die Mittheilung interessiren, dass die Apparate nicht den wirklichen Procentgehalt an Traubenzucker, sondern nur etwa die Hälfte desselben angeben.

Dieser Fehler, von dem man sich sofort durch Untersuchung einer Lösung von bekanntem Gehalt an Traubenzucker überzeugt, ist in Missverständnissen und Irrthümern begründet, welche bei der Construction der Apparate obgewaltet haben.**) Einen dieser Irrthümer begeht auch Herr Schnacke wenn er schreibt:

> »Jeder Grad der Wasserlein'schen Scala entspricht 1 Volumprocent Traubenzucker und 1,323 Volumprocent Rohrzucker.«

Umgekehrt wäre es richtig, denn Traubenzucker hat ein geringeres Drehungsvermögen als Rohrzucker.

Dass sich übrigens dieser Apparat, auch wenn die Theilung der Scala richtig wäre, nicht mit den Apparaten von Soleil, Ventzke, Wild, Laurent messen kann, ergibt sich aus den eigenen Angaben des Herrn Schnacke.

*) Vergl. die in den Bericht aufgenommenen Mittheilungen von A. Schnacke, diese Zeitschr. 16, 222.

**) Vergl. Ueber vergleichende Versuche zwischen dem Halbschattenapparat von Schmidt und Haensch und dem Polarisationsapparat von Wasserlein. Pharmaceutische Zeitung. Jahrgang XXIII, Nr. 24.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. R. Fresenius zu Wiesbaden.

Zur quantitativen Bestimmung des Glycerins im Weine.

Von

C. Neubauer und **E. Borgmann.**

E. Reichardt*) hat bekanntlich die Pasteur'sche Methode zur quantitativen Bestimmung des Glycerins im Weine in folgender Weise modificirt und vereinfacht: Das durch Abdampfen erhaltene Weinextract versetzt man mit gebranntem und gelöschtem Kalk bis zum schwachen Vorwalten und verdampft darauf vorsichtig zur Trockne, wodurch Bernsteinsäure und Zucker in die in Alkohol unlöslichen Kalkverbindungen übergeführt werden. Kocht man darauf den Trockenrückstand mit 90procentigem Alkohol aus, so soll nach Reichardt, beim Eindunsten des Filtrats im Wasserbade, das Glycerin völlig rein und fast farblos auch bei Rothweinen zurückbleiben. Gegenversuche ergaben sehr übereinstimmende Resultate, jedoch erhielt Reichardt nach seiner Methode stets mehr Glycerin als Pasteur und zwar bei völlig reinen Weinen 0,978 bis 1,667 %, während Pasteur nur 6—8 g Glycerin im Liter Wein nachweisen konnte.

Reichardt gibt ferner an, dass bei kartoffelzuckerhaltigen Weinen sich in der alkoholischen Lösung gleichzeitig der in Alkohol lösliche dextrinähnliche Körper der käuflichen Kartoffelzucker finde und an der Verdickung des Abdampfrückstandes leicht erkannt werden könne. Durch weitere Behandlung mit absolutem Alkohol und Aether lässt sich eine Trennung dieser aus dem Kartoffelzucker herrührenden Körper von dem Glycerin leicht bewirken. Unverfälschte Weine dagegen gaben nach Reichardt bei der Behandlung des Abdampfrückstandes mit Kalk und Alkohol reines farbloses Glycerin, welches bei starken, guten, unverfälschten Weinen aus der Rheingegend wie aus Bordeaux 1—1,5 % beträgt.

Die Redaction des »Weinbau«**) bemerkt zu dieser Arbeit Reichardt's Folgendes:

*) Archiv der Pharm. **210**. 408; **211**, 242. Diese Zeitschrift **17**, 109.
**) Weinbau 1877 p. 267.

»Nach Pasteur entstehen aus 100 Th. Traubenzucker 3,2 Th. Glycerin. In einem Moste hört die Gährung auf, sowie der Alkoholgehalt ungefähr 12 Gew. Proc. beträgt. Es können mithin in runder Zahl höchstens nur 24 Th. Zucker zur Vergährung kommen, welchem nach obigen Angaben 0,768 % Glycerin entsprechen. Jene berechnete Zahl würde mit den Pasteur'schen Angaben, wonach der Wein 6—8 p.m. Glycerin enthält, übereinstimmen. Wie Prof. Reichardt zu jenen weit höheren Zahlen kam, ist uns nicht verständlich, vorausgesetzt, dass die von Pasteur angegebenen Zahlen der Zuckerzersetzung richtig sind. Im Dr. Blankenhorn'schen Institut in Carlsruhe ausgeführte Glycerinbestimmungen in Weinen ergaben gleichfalls viel zu hohe Resultate, welche dadurch bedingt waren, dass der als Glycerin gewogene Rückstand der Extraction nicht rein war, sondern, obgleich er ziemlich ungefärbt erschien, eine bis zu 50 % betragende Menge Verunreinigungen enthielt. Sollten die Glycerinmengen in reinen Weinen so bedeutenden Schwankungen unterliegen, so scheint ein Nachweis eines absichtlichen Glycerinzusatzes auf chemisch-analytischem Wege kaum möglich, wenn die zugesetzte Menge keine sehr grosse ist.«

Diese Widersprüche zwischen den Angaben Reichardt's und der Redaction des »Weinbau« veranlassten uns die oben von Reichardt beschriebene einfache und bequeme Methode zur Bestimmung eines der wichtigsten Weinbestandtheile einer genaueren Prüfung zu unterwerfen, umsomehr da Reichardt den Beweis für die völlige Reinheit seines gewogenen Glycerins schuldig geblieben ist und die Redaction des »Weinbau« nicht angibt, woraus die 50 % Verunreinigungen des aus dem Weine abgeschiedenen Glycerins bestanden.

Zunächst war uns bei den von Reichardt gemachten Angaben auffallend, dass nur bei kartoffelzuckerhaltigen Weinen das gefundene Glycerin in einer Mischung von absolutem Alkohol und Aether zum Theil löslich sein soll, woraus also folgt, dass alle notorisch reinen Weine, nach Reichardt's Methode behandelt, ein Glycerin liefern werden, welches wie jedes chemisch reine Glycerin von einer Alkoholäthermischung klar, ohne irgend einen Rückstand zu hinterlassen, gelöst wird. Reichardt spricht dieses auch ganz bestimmt mit folgenden Worten aus »da alle bisher untersuchten ächten Weine stets völlig reines Glycerin schon bei der Behandlung mit starkem Alkohol ergeben hatten.«

Reichardt sagt weiter wiederholt, dass der bei kartoffelzuckerhaltigen Weinen in Aetheralkohol unlösliche, dickschleimige, in Wasser

lösliche Körper sich sehr ähnlich dem Dextrin verhielt und für den unvergährbaren Körper des Kartoffelzuckers gehalten wurde, obgleich derselbe im Polarisationsapparat weder Links- noch Rechtsdrehung bewirkte.

Allein gerade dieses Passivverhalten gegen das polarisirte Licht war uns ein sicherer Beweis, dass die fragliche von Reichardt beobachtete Substanz nicht identisch sein konnte mit jenen unvergährbaren, in Alkohol löslichen, dextrinähnlichen Bestandtheilen der käuflichen Kartoffelzucker, da gerade diese Körper durch eine sehr starke Rechtsdrehung ausgezeichnet sind und durch dieses ihr optisches Verhalten selbst noch nach Jahren in mit Kartoffelzucker versetzten Weinen mit Sicherheit nachgewiesen werden können.*)

Es lag daher die Vermuthung nahe, dass die von Reichardt beobachteten, das Glycerin begleitenden, in Alkoholäther unlöslichen, sich gegen das polarisirte Licht indifferent verhaltenden Stoffe, in wechselnder Menge normale Weinbestandtheile sind und mithin der Ausspruch Reichardt's, dass alle ächten Weine schon bei der Behandlung mit starkem Alkohol völlig reines Glycerin hinterliessen, als nicht völlig bewiesen anzusehen ist.

Wir richteten daher zunächst unser Augenmerk auf diese das Glycerin begleitenden, in Aetheralkohol unlöslichen Körper, nachdem wir uns zuvor überzeugt hatten, dass 1—2 g chemisch reines syrupdickes Glycerin, in 10 cc absolutem Alkohol gelöst, auf Zusatz von 15 cc Aether nicht die geringste Trübung und Ausscheidung gaben.

Zu den Bestimmungen dienten uns 43 notorisch reine Weine, welche uns aus den Kellern Königl. Domäne zu Wiesbaden, von Herrn Inspector Czéh auf Schloss Johannisberg, Herrn Reichstagsabgeordneten Dr. Buhl in Deidesheim, Herrn Dr. Blankenhorn in Carlsruhe sowie von den Herrn Carl Simmler in Nackenheim und Seb. Balbach in Nierstein bereitwilligst geliefert wurden.

Je 100 cc dieser aus den Jahrgängen 1874, 75 und 76 stammenden Weine wurden genau nach Reichardt's Methode behandelt. Der nach dem Verdunsten des alkoholischen Auszugs hinterbleibende Rückstand, nach Reichardt chemisch reines Glycerin, wurde, je nach seiner Menge in 10—20 cc absolutem Alkohol gelöst und darauf mit 15 bis 30 cc Aether versetzt. In allen Fällen trat bei dieser Behandlung mehr oder weniger starke Trübung und Fällung ein, was bei reinem

*) Diese Zeitschrift 17, 321.

Glycerin, wie schon erwähnt, durchaus nicht der Fall ist. Sobald sich diese Alkoholätherlösung vollständig geklärt hatte, wurde dieselbe von der der Glaswandung mehr oder weniger fest anhaftenden Fällung abgegossen, in einem leichten Stöpselglase mit weiter Oeffnung verdunstet, getrocknet und gewogen. Ebenso wurde das Gewicht der durch Alkohol und Aether bewirkten Fällung nach dem Trocknen bestimmt.

Zum Vergleich wurden sodann von demselben Weine je 100 cc genau nach Reichardt's Methode behandelt, jedoch die Behandlung mit Alkohol und Aether unterlassen. Es ergaben sich folgende Resultate:

	Glycerin nach Reichardt's Methode.	Glycerin aus dem Alkoholäther-Auszug erhalten.	In Aetheralkohol unlösliche dem Glycerin beigemischte Stoffe.
	Proc.	Proc.	Proc.
1.	1,222	1,031	0,252
2.	1,092	0,946	0,047
3.	1,397	1,164	0,225
4.	1,285	1,074	0,201
5.	1,039	0,930	0,067
6.	0,841	0,771	0,035
7.	1,306	0,895	0,205
8.	—	1,149	0,155
9.	—	0,874	0,286
10.	—	0,921	0,150
11.	—	0,719	0,186

Es ergibt sich aus dieser Zusammenstellung, dass in allen Fällen das fraglich reine Glycerin durch mehr oder weniger Stoffe verunreinigt war, die sich von einem chemisch reinen Glycerin durch ihre Unlöslichkeit in Alkoholäther auf das Bestimmteste unterscheiden.

Bei den in der folgenden Tabelle zusammengestellten Glycerinbestimmungen wurde daher jedesmal der nach dem Verdunsten des Alkoholauszugs gebliebene Rückstand der angegebenen Behandlung mit Alkohol und Aether unterworfen und das nach dem Verdunsten der Alkoholätherlösung zurückbleibende Glycerin nach dem Trocknen gewogen. In 43 notorisch reinen Weinen wurden nach diesem Verfahren folgende Glycerinmengen gefunden:

Königliche Domäne zu Wiesbaden.	Proc.		Proc.
Steinberger 1876	1,180	Deidesheimer 1875 . . .	0,680
Neroberger 1876	0,851	„ 1874 . . .	0,917
Markobrunner 1876 . . .	1,283	Dürkheimer 1874	0,811
Rüdesheimer 1876 . . .	0,755		
Graefenberger 1876 . . .	1,344	Dr. A. Blankenhorn Carlsruhe.	
Assmannshäuser 1876 . .	1,001		
Steinberger 1875	1,066	Markgräfler 1876	0,782
Neroberger 1875	0,883	„ 1875	0,704
Markobrunner 1875 . . .	0,943	„ 1874	0,769
Rüdesheimer 1875 . . .	0,833		
Graefenberger 1875 . . .	0,907	C. Simmler Nackenheim.	
Assmannshäuser 1875 . .	0,667		
Steinberger 1874	1,058	Nackenheimer 1876 . . .	1,069
Neroberger 1874	0,880	„ 1875 . . .	0,922
Markobrunner 1874 . . .	1,331	„ 1874 . . .	1,050
Rüdesheimer 1874 . . .	0,764	Schloss Johannisberg.	
Hochheimer 1874	0,935	Johannisberger 1876 . .	1,152
„ 1875	1,000	„ 1875 . .	1,103
„ 1876	1,429	„ 1874 . .	1,088
Dr. A. Buhl Deidesheim.		Seb. Balbach Nierstein.	
Deidesheimer 1876 . . .	0,805	Niersteiner	1,149
„ 1876 . . .	0,700	„	0,874
Königsbacher 1875 . . .	0,795	„	0,921
Deidesheimer 1875 . . .	1,032	„	1,031
Forster 1875	0,961	„	0,946
Königsbacher 1875 . . .	0,754	„	1,164

Durch diese Untersuchungsreihe hatten wir eine genügende Menge des nach angegebener Methode aus dem Wein abgeschiedenen Glycerins erhalten, um dasselbe einer weiteren Prüfung auf Reinheit unterwerfen zu können.

Es zeigte sich zunächst, dass selbst das durch Aetheralkohol gewonnene Glycerin nicht aschenfrei ist, im Durchschnitt vielmehr etwas über 2 % Mineralbestandtheile enthält.

Das aus 9 verschiedenen Weinen mit Aetheralkohol abgeschiedene Glycerin ergab folgende Aschenmengen:

	Mit Alkohol abgeschiedenes Glycerin.	Aschenmenge desselben.	Aschenprocente.
	g	g	
1.	1,031	0,025	2,42
2.	0,946	0,021	2,21
3.	1,164	0,030	2,56
4.	0,895	0,022	2,45
5.	1,097	0,031	2,82
6.	0,739	0,015	2,03
7.	0,796	0,021	2,63
8.	0,795	0,019	2,38
9.	0,796	0,022	2,76

Die Prüfung dieses Weinglycerins auf Traubenzucker ergab in allen Fällen ein negatives Resultat und ebensowenig konnte eine Drehung der Polarisationsebene, weder nach Rechts noch nach Links, constatirt werden. Beim Erhitzen mit Natronkalk entwickelte dieses Glycerin dagegen ziemlich erhebliche Mengen von Ammoniak und ferner bewirkte Tanninlösung eine nicht ganz unbedeutende Trübung und Fällung.

Zur Bestimmung des Stickstoffgehalts wurde das Glycerin mit Natronkalk verbrannt und das gebildete Ammoniak in $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure aufgefangen und durch Titration bestimmt.

2,9244 g syrupdickes Weinglycerin ergaben hierbei 0,0084 g Stickstoff; entsprechend 0,287 % Stickstoff.

2,5464 g von einer anderen Darstellung ergaben 0,01134 g Stickstoff; entsprechend 0,445 %.

Eine grössere Menge des Weinglycerins wurde darauf in Wasser gelöst und mit reiner Tanninlösung vollständig ausgefällt. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hatte, wurde derselbe auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Das trockne Präparat diente ebenfalls zur Stickstoffbestimmung nach Will-Varrentrapp's Methode.

I. 0,1386 g gaben 0,021 g Stickstoff; entsprechend 1,51 % Stickstoff.

II. 0,3036 g, aus einem anderen Glycerin gefällt, gaben 0,070 g Stickstoff; entsprechend 2,305 % Stickstoff.

Die von der Tanninfällung abfiltrirte Glycerinlösung war jedoch, wie der Versuch zeigte, keineswegs stickstofffrei. Das Filtrat wurde daher wieder zum dicken Syrup eingedampft und der rückständige Gehalt an Stickstoff wie oben bestimmt.

2,3940 g von der Tanninfällung I. ergaben 0,007 g Stickstoff; entsprechend 0,292 % Stickstoff.

2,3148 g von der Tanninfällung II. ergaben 0,0098 g Stickstoff; entsprechend 0,4233 % Stickstoff.

3,4010 g ebenfalls von der Tanninfällung II. gaben 0,0143 g Stickstoff; entsprechend 0,420 % Stickstoff.

Somit enthält das nach Reichardt's Methode aus reinen Weinen abgeschiedene, mit Aetheralkohol behandelte Glycerin nicht unerhebliche Mengen vor der Hand unbekannter Stickstoffverbindungen, die jedoch sicherlich verschiedenen Körperklassen angehören, da sich ein Theil dieser stickstoffhaltigen Stoffe durch Tannin fällen lässt, während ein anderer Theil derselben bei dieser Behandlung in Lösung bleibt.

Wir wissen über die stickstoffhaltigen Bestandtheile des Weins bis jetzt so viel wie Nichts und sicherlich würde eine genaue Durchforschung des Weinextractes auf die hier in Frage kommenden Stickstoffverbindungen zu ähnlichen interessanten Resultaten führen wie sie z. B. bei der Analyse der Rübenmelasse erhalten wurden. Die Rückstände der Cognacdestillation würden hierzu wohl das geeignete Material liefern.

Obgleich das nach Reichardt's Methode aus dem Wein abgeschiedene Glycerin nach dem Mitgetheilten keineswegs chemisch rein ist, vielmehr noch mancherlei fremde Beimischungen enthält, so führten wir doch noch eine Reihe von Bestimmungen aus, um festzustellen mit welcher Genauigkeit dem Wein zugesetzte Glycerinmengen sich nach dieser Methode wiederfinden lassen.

Das zu diesen Versuchen benutzte Glycerin war wasserhell, aschefrei, syrupdick und in Aetheralkohol absolut klar löslich. Vor der Verwendung wurde es jedesmal noch längere Zeit im Luftstrom bei 100° getrocknet und sodann abgewogene Mengen von 0,6—2,5 g zu je 100 cc Wein, dessen ursprünglicher Glyceringehalt zuvor durch doppelte Bestimmung festgestellt war, gegeben.

Wir erhielten hierbei die folgenden, immerhin befriedigenden Resultate:

Glyceringehalt des Weins.	Zugesetzte Glycerinmenge.	Wiedergefundene Glycerinmenge.	Differenz.
1,0690	2,087	1,887	— 0,200
1,0690	1,313	1,133	— 0,180
1,0690	0,771	0,636	— 0,135
1,027	2,449	2,348	— 0,101
1,027	0,628	0,603	— 0,025
0,8668	2,0944	2,0762	— 0,0182
0,8668	1,0693	0,9012	— 0,1681
0,8668	0,5660	0,5182	— 0,0478
0,6739	2,4236	2,4511	+ 0,0275
0,6739	1,2814	1,1891	— 0,0923
0,6739	0,8910	0,8791	— 0,0119
0,9143	2,1348	2,1577	+ 0,0229
0,9143	1,2406	1,1709	— 0,0697
0,9143	0,7928	0,8359	+ 0,0431

Wir sehen aus diesen Resultaten, dass Glycerinzusätze zum Wein, sobald dieselben nicht allzugering sind, nach der Methode von Reichardt mit ziemlicher Genauigkeit wiedergefunden werden können und mithin sogenannte scheelisirte Weine, zu deren Herstellung ein Zusatz von 1—3 % Glycerin empfohlen wird, sich in vielen Fällen der Entdeckung nicht entziehen werden.

Ebenso sind wir berechtigt, Weine mit einem Glyceringehalt von nur 0,07—0,08 %, wie uns solche mehrfach vorgekommen sind, zu beanstanden. Diese sogenannten Façonweine hatten folgende Zusammensetzung:

Alkohol	4,5—5 %
Freie Säure	0,38—0,5 %
Gesammt-Extract . . .	0,6—0,8 %
Mineralstoffe	0,03—0,04 %
Glycerin	0,077—0,081 %.

Dasselbe gilt von jenen Kunstgemischen, die von Hamburg aus als Sherry verkauft werden, und die bei 16—17 % Alkohol nur 0,12 % Mineralstoffe und 0,299 % Glycerin enthalten. Derartige Flüssigkeiten sind durch Gährung von reinem Traubenmost nicht entstanden.

Was schliesslich den normalen Gehalt der reinen Weine an Glycerin betrifft, so ist diese Frage durch die Arbeiten Pasteur's, durch die Untersuchungen Reichardt's und unsere eigenen Bestimmungen keineswegs endgültig entschieden, da die angewandten Methoden

keine volle Garantie für die absolute Reinheit des abgeschiedenen und gewogenen Glycerins bieten. Soviel steht fest, dass kein alkoholischer Gährungsact verlaufen wird, bei dem nicht Glycerin und Bernsteinsäure entstehen, wie schon Pasteur dieses durch mehr denn hundert Gährungsanalysen mit voller Sicherheit bewiesen hat. Nach Pasteur's Untersuchungen liefern 105,26 g Traubenzucker, entsprechend 100 g Rohrzucker, ungefähr folgende Mengen bei der alkoholischen Gährung:

Alkokol	51,11
Kohlensäure	49,42
Bernsteinsäure	0,67
Glycerin	3,16
Zur Hefe getreten . . .	1,00
	105,26.

Demnach werden von 100 Th. Rohrzucker etwa 95 Th. zu den der bekannten Gay-Lussac'schen Gährungsgleichung entsprechenden Producten verwendet, 4 Th. gehen in Bernsteinsäure, Glycerin und Kohlensäure über, 1 Th. endlich tritt an die neugebildete Hefe.

Pasteur hat für die Spaltung dieser 4 Gew.-Th. Zucker in Bernsteinsäure, Glycerin und Kohlensäure allerdings eine chemische Formel aufgestellt, die später von Monoyer vereinfacht wurde. Allein Pasteur selbst behauptet nicht, dass diese seine Gleichung der genaue mathematische Ausdruck der Reaction ist, sondern will nur damit die numerischen Werthe der Analyse ganz annähernd vor Augen stellen.

Wenn daher die Redaction des »Weinbau« aus Pasteur's Analysen den Glyceringehalt normaler Weine zu höchstens 0,768 % berechnet, so hat sie dabei vergessen, dass die aus derselben Menge Zucker entstehenden Mengen von Glycerin und Bernsteinsäure nach Pasteur's eigenen Erfahrungen keineswegs in einem ganz constanten Verhältnisse zu dem gebildeten Alkohol stehen. Auch sind wir nicht berechtigt, wie es R. Stierlin*) angibt, aus dem Alkoholgehalt eines Weins den Gehalt an Glycerin und Bernsteinsäure zu berechnen und durch die quantitative Bestimmung zu controliren.

P. Schützenberger**) kommt auf Grund der Pasteur'schen Untersuchungen, in Betreff der bei der Gährung sich bildenden Glycerin- und Bernsteinsäuremengen denn auch zu folgendem Ausspruch:

---

*) Weinfälschung etc. Bern bei E. Magron 1877, p. 30.

**) Gährungserscheinungen. Leipzig bei F. A. Brockhaus 1876, p. 24.

»Aus Pasteur's Untersuchungen erhellt, dass die aus der nämlichen Gewichtsmenge Zucker erhaltenen Mengen von Glycerin und Bernsteinsäure keineswegs in einem ganz constanten Verhältnisse zu dem gebildeten Alkohole stehen.«

»Glycerin und Bernsteinsäure nehmen zu und es wird weniger Alkohol erhalten, wenn die Gährung lange anhält, wenn sie durch eine erschöpfte, weniger reine Hefe, die nur ungenügendes, die Vermehrung der Zellen nicht recht förderndes Nährmaterial hatte, angeregt wurde. Wird die Gährung durch Einsaat eingeleitet und fehlt es an eiweissartigen Körpern und an solchen mineralischen Substanzen, die der Natur der Hefenkörperchen zusagend sind, dann wird mehr Alkohol, dagegen weniger Glycerin und Bernsteinsäure gebildet.«

»Ist die Flüssigkeit schwach säuerlich, dann scheinen die beiden secundären Producte ebenfalls in geringerer Menge aufzutreten; das Umgekehrte zeigt sich bei neutralen Flüssigkeiten. Indessen gibt Pasteur selbst an, dass in den Weinen meistens reichliche Mengen von Glycerin und Bernsteinsäure vorkommen, unerachtet die Gährung des Traubenmostes in einem säuerlichen Medium, das mit eiweissartigen Körpern und ziemlich viel mineralischen Substanzen erfüllt ist, vor sich geht.«

Die Ursachen dieser Variationen, sowie die Bearbeitung einer schärferen Bestimmungsmethode für das Glycerin als die von Pasteur und Reichardt angegebenen, müssen vor allem anderen zuerst Gegenstand der Forschung sein, bevor die Frage über den normalen Glyceringehalt reiner Traubenweine endgültig entschieden werden kann.

Ueber die Zusammensetzung des käuflichen kohlensauren Ammoniaks (Ammonium carbonicum purum) und seines Verwitterungsproductes.

Von

H. Vogler.

Die abweichenden Angaben, welche über die Zusammensetzung des käuflichen kohlensauren Ammoniaks gemacht werden und der Umstand, dass der Wassergehalt desselben noch nie direct bestimmt worden ist,

gaben Herrn Geh. Hofrath, Professor Dr. R. Fresenius Veranlassung, mich mit einer neuen Untersuchung des fraglichen Salzes zu beauftragen.

Zu diesem Zweck wurden grössere Stücke der ganz weissen, krystallinischen, durchscheinenden Masse durch Abschlagen mit Hammer und Meisel von der verwitterten äusseren Rinde befreit und der so erhaltene unverwitterte Kern in kleinere Stücke zerschlagen, welche zur weiteren Untersuchung in fest verschlossenem Glase aufbewahrt wurden.

Die Analyse dieses Salzes ergab folgende Resultate:

1) Bestimmung der Kohlensäure.

Dieselbe geschah durch Austreiben der Kohlensäure mit verdünnter Schwefelsäure und Auffangen der entweichenden Kohlensäure in gewogenen Natronkalkröhren. *)

a) 1,4316 g Substanz lieferten 0,7932 g CO_2, entsprechend 55,41 % CO_2.

b) 1,2766 g Substanz lieferten 0,7079 g CO_2, entsprechend 55,45 % CO_2.

2) Bestimmung des Ammoniaks.

Zur Bestimmung des Ammoniaks wurde eine gewogene Menge der Substanz mit einer gemessenen Menge Normalschwefelsäure übersättigt, nach dem vollständigen Austreiben der Kohlensäure die überschüssig zugesetzte Säure mit Normalnatronlauge zurücktitrirt und so die Menge Normalschwefelsäure gefunden, welche zur Neutralisation des Salzes erforderlich war. Hieraus wurde dann auf bekannte Weise das in der Substanz enthaltene Ammoniak berechnet.

a) 1,3076 g Substanz brauchten zur Neutralisation 24,80 cc Normalschwefelsäure; die Substanz enthält also $24,80 \times 0,01704 = 0,4226$ g NH_3, entsprechend 32,32 % NH_3.

b) 1,3901 g Substanz brauchten zur Neutralisation 26,35 cc Normalschwefelsäure; die Substanz enthält also $26,35 \times 0,01704 = 0,4490$ g NH_3, entsprechend 32,30 % NH_3.

3) Bestimmung des Gesammtwasserstoffs, woraus dann weiter nach Abzug des Wasserstoffs im gefundenen Ammoniak der Wassergehalt des Salzes berechnet wurde.

Die Bestimmung des Gesammtwasserstoffs geschah durch Verbrennen der Substanz im Schiffchen mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem

*) Siehe Fresenius, Anleitung z. quant. Analyse 6. Aufl., I. Bd., S. 449.

Kupfer. Um jede Spur Wasserstoff zu beseitigen, welche dem metallischen Kupfer von der Reduction im Wasserstoffstrome anhaftete, wurde dasselbe unmittelbar vor dem Gebrauch im Kohlensäurestrom ausgeglüht und in diesem erkalten gelassen. Um ferner die vollständige Reduction des bei der Verbrennung so stickstoffreicher Substanzen auftretenden Stickoxydgases leichter zu erreichen, wurde eine recht lange, in unserm Falle 35 cm lange, Kupferlocke vorgelegt, welche aus ausgeglühten, dann gepressten und wieder reducirten Kupferdrehspänen hergestellt war. Um die Oxydation des metallischen Kupfers durch die Einwirkung des Gasstromes zu verhüten, erfolgte die Verbrennung nicht in einem Strom von Sauerstoff oder Luft, sondern in einem schwachen Strom von Kohlensäure.

Anfangs versuchte ich es, ganz ohne gleichzeitigen Gasstrom zu verbrennen und erst gegen Ende des Processes Luft durch den Verbrennungsapparat zu saugen, begegnete aber bei diesem Verfahren Schwierigkeiten, indem Theilchen der Substanz rückwärts nach dem Quecksilberverschluss zu sublimirten und sich so der Verbrennung entzogen.

a) 0,6825 g Substanz lieferten 0,4374 g Wasser, worin 0,04860 g H, entsprechend 7,12 % H.

b) 0,6260 g Substanz lieferten 0,3922 g Wasser, worin 0,04358 g H, entsprechend 6,96 % H.

Die Zusammenstellung der gefundenen Resultate ergibt:

	CO_2	NH_3	Gesammt-H
a)	55,41 %	32,32 %	7,12 %
b)	55,45 «	32,30 «	6,96 «
im Mittel	55,43 %	32,31 %	7,04 %

Die gefundenen 32,31 % NH_3 enthalten 5,69 H; es bleiben also 7,04 — 5,69 = 1,35 % H übrig, welche als HO in dem Salze enthalten sind.

Dasselbe enthält demnach 1,35 × 9 = 12.15 % HO.

Das untersuchte kohlensaure Ammoniak hat also die folgende procentische Zusammensetzung:

			Verhältniss:
CO_2 =	55,43 %	= 2,519 Aeq.	60,00 Aeq.
NH_3 =	32,31 «	= 1,896 «	45,16 «
HO =	12,15 «	= 1,350 «	32,15 «
Sa.	99,89		

Diese Zusammensetzung entspricht annähernd der Formel:

$$\left.\begin{matrix} NH_4O, CO_2 \\ HO, CO_2 \end{matrix}\right\} + 2\ (NH_3, CO_2),$$

welche verlangt:

CO_2	56,00
NH_3	32,54
HO	11,46
	100,00

Für die 2 Aequivalente wasserfreien kohlensauren Ammoniaks in vorstehender Formel, kann man natürlich auch 1 Aequivalent carbaminsaures Ammon setzen, welches mit jenen gleichwerthig ist.

Das fragliche kohlensaure Ammoniak verwittert an der Luft unter Hinterlassung eines weissen pulverigen Rückstandes. Um diesen Rückstand rein zu erhalten, liess ich 35,7 g des gepulverten Salzes unter einer Glasglocke in einer flachen Schale über concentrirter Schwefelsäure und Kalkhydrat stehen. Nach 15 Tagen schritt ich zur Analyse des Rückstandes, dessen Gewicht nur noch 32,6 % des ursprünglichen Gewichtes betrug.

Die Bestimmung der Kohlensäure und des Ammoniaks erfolgte genau wie bei der Analyse des frischen Salzes, während der Wassergehalt aus der Differenz berechnet wurde.

Die Analyse des Rückstandes ergab:

	CO_2	NH_3	HO
a)	55,82 %	21,44 %	22,73 %
b)	55,84 «	21,52 «	22,63 «
im Mittel	55,83 %	21,48 %	22,68 %

			Verhältniss:
CO_2 =	55,83 %	= 2,537 Aeq.	60,00 Aeq.
NH_3 =	21,48 «	= 1,261 «	29,82 «
HO =	22,68 «	= 2,520 «	59,60 «
Sa.	99,99		

Die Zusammensetzung des Rückstandes von der Verwitterung des käuflichen kohlensauren Ammoniaks entspricht also sehr annähernd der Formel:

$$\begin{matrix} NH_4O, CO_2 \\ HO, CO_2 \end{matrix}$$

welche verlangt:

CO_2	55,67
NH_3	21,56
HO	22,77
	100,00.

Der Rückstand von der Verwitterung des käuflichen kohlensauren Ammoniaks, also das eben berechnete saure Salz, ist nicht luftbeständig, wie bisher angegeben wurde,*) sondern verdunstet langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Zersetzung.

Von 1,2 g des sauren Salzes, welche ich unter einer Glasglocke in einer flachen Schale über concentrirter Schwefelsäure und Kalkhydrat stehen liess, verdunsteten 0,9 g schon während der ersten 7 Tage und zwar jeden Tag weniger, so dass der Rest des Salzes erst nach 4 Wochen vollständig verschwunden war.

Hebt man das geruchlose Salz nur einige Stunden lang in einer halbgefüllten verschlossenen Flasche auf, so füllt sich die Flasche mit starkem Ammoniakgeruch, welcher von der allmählich erfolgten Zersetzung des Salzes herrührt.

Ueber die Empfindlichkeit einiger Reactionen auf Blausäure.

Von

A. Link und **R. Möckel.**

Da über die Reactionen zum Nachweis der Blausäure und über die Empfindlichkeit einzelner derselben sich nur zerstreute, zum Theil sogar auseinandergehende Angaben finden, so haben wir auf Veranlassung des Herrn Geh. Hofrath. Prof. Dr. R. Fresenius in dessen Laboratorium eine Reihe vergleichender Versuche hierüber angestellt und legen die Resultate im Folgenden nieder.

Es wurde zunächst eine Blausäurelösung von mässiger Verdünnung dargestellt und deren Gehalt an Cyanwasserstoffsäure durch Fällen mit Silberlösung und Wägen des bei 100° C. getrockneten Cyansilbers genau ermittelt. Aus dieser ursprünglichen Lösung wurden dann die verdünnteren Flüssigkeiten bereitet.

*) Vergl. Gmelin, 6. Aufl. Bd. I p. 515 und Graham-Otto, 4. Aufl. Bd. II p. 449.

Wir verglichen hauptsächlich die Silber-, Berlinerblau-, Rhodan-, Guajak-Kupfer-, sowie die Jodamylum-Reaction und stellten dieselben stets nach den folgenden Methoden an, welche wir als die sichersten erkannt hatten. Zu jedem Versuche wurden 5 cc der betreffenden Blausäurelösung verwendet.

I. Die Silberreaction.

Die Niederschläge von Cyansilber, welche in den concentrirten Flüssigkeiten schon auf Zusatz von Silberlösung nach Ansäuern mit Salpetersäure entstanden, zeigten sich bei den grösseren Verdünnungen nur, wenn nach Art der Bestimmung der Blausäure im Bittermandelwasser die Cyanwasserstoffsäure enthaltende Flüssigkeit erst mit Ammoniak übersättigt, dann mit Silberlösung versetzt und schliesslich mit Salpetersäure angesäuert wurde.

Im übrigen tritt die Reaction schon bei einer Verdünnung von mehr als 1 : 250000 nicht mehr ein.

II. Die Berlinerblaureaction.

Die Probeflüssigkeit wurde mit einem Tropfen einer mässig concentrirten oxydhaltigen Eisenvitriollösung gemischt, mit verdünnter Kalilauge bis eben zur alkalischen Reaction versetzt und dann 5 Minuten stehen gelassen.

Die nach dem Ansäuern mit Salzsäure in geringem Ueberschuss zuerst meist gelblich trübe Flüssigkeit färbt sich, namentlich bei gelindem Erwärmen, stets rasch blau, resp. bei grösseren Verdünnungen grün. — Setzt man mehr Salzsäure zu, so wird die Flüssigkeit schon in der Kälte klar, aber der Niederschlag von Berlinerblau wird — wenn gering — erst später bemerklich. — Um diesen Niederschlag, der bei starken Verdünnungen erst nach längerem Stehen deulich wird, besser zu erkennen und auch vergleichend abzuschätzen, empfiehlt sich das Sammeln desselben auf einem Filterchen.

Bei einer Verdünnung von 1 : 50000 beginnt diese Reaction zweifelhaft zu werden.

III. Die Rhodanreaction,

schon lange als die weitaus empfindlichste bekannt, stellten wir nach Almén's Vorschlag mit der Vorsichtsmaassregel an, der Flüssigkeit einen Tropfen verdünnter Natronlauge beizufügen, um die bei Wasserbadtemperatur mögliche Verflüchtigung des Rhodanammoniums auszuschliessen.

Die Lösung wurde demnach mit Schwefelammonium gelb gefärbt, ein Tropfen Natronlauge zugefügt und im Wasserbade abgedunstet.

Bei einem Theil der Versuche wurde ganz eingedampft, in wenig Wasser gelöst, mit zwei Tropfen Salzsäure sauer gemacht, dann einige Minuten stehen gelassen und darauf Eisenchlorid zugesetzt; bei anderen Versuchen wurde nur abgedunstet, bis die Flüssigkeit farblos war, angesäuert und später Eisenchlorid zugefügt. Die in den stärkeren Lösungen stets prachtvoll roth gefärbte Flüssigkeit wurde bei den höchsten Verdünnungen, mit denen wir arbeiteten, allerdings nur dunkler (mehr orange) gefärbt, doch war die Reaction gegenüber dem stets gleichzeitig veranstalteten Controlversuch mit 5 cc Wasser unverkennbar, selbst in einer Lösung von 1 : 4000000, bis zu welchem Verdünnungsgrade wir dieselbe verfolgten.

IV. Zur Guajak-Kupferreaction

bedienten wir uns kleiner Streifchen Filtrirpapier, die mit einem frisch bereiteten 4 procentigen Alkoholauszug von Guajakharz getränkt und nach dem Verdunsten des Alkohols mit einem Tropfen Kupfervitriollösung (von $^1/_4$% Gehalt) befeuchtet waren.

Bei den concentrirteren Lösungen genügte das Aufhängen über der Flüssigkeit, bei den verdünnteren das Betupfen des Papiers mit ein paar Tropfen Blausäurelösung, um die schöne, intensive Bläuung hervorzurufen. — Von den höchsten Verdünnungen wurden die ganzen 5 cc in der Art zur Reaction beigezogen, dass wir sie aus einer Pipette langsam über das Reagenspapier austropfen liessen.

Die deutliche Reaction gelang noch bei 1 : 3000000, steht also der Rhodanreaction an Empfindlichkeit wenig nach.

V. Jodamylumlösung

verwandten wir eine von solcher Verdünnung, dass 5 cc Wasser zur beginnenden Bläuung 0,2 – 0,3 cc derselben brauchten.

Die Reaction tritt wie die Silberreaction nur bei etwas concentrirteren Lösungen ein.

Pikrinsäure gab uns ebenso wie andere weiter vorgeschlagene Reactionen z. B. die, welche sich auf die Bildung von Kupferrhodanür gründet, und diejenige mit Urannitrat*) bei stärkeren Verdünnungen nicht den gewünschten Erfolg.

*) Diese Zeitschr. 14, 370.

Reactionen auf Blausäure.

In 5 cc einer Säure von	Silber-Reaction	Berliner Blau-Reaction	Rhodan-Reaction	Guajak-Kupfer-Reaction	Jodamylum-Reaction
1 : 25000	Sofort starke, weisse Trübung. Nach 6 Stunden deutlicher Niederschlag.	Blaue Färbung. Auf dem Filter blauer Niederschlag.	Starke Rothfärbung.	Intensive Bläuung.	Excl. der zur Färbung nöthigen 0,2—0,3 cc Jodstärkelösung entfärbten 5 cc H Cy: 1,4 cc Lösung.
1 : 50000	Sofort Trübung. Nach 6 Stunden deutlicher Niederschlag.	ditto.	ditto.	ditto.	ditto 0,8 „
1 : 100000	Sofort geringe Trübung. Nach 18 Stunden dünne Haut am Boden.	Grünliche, nach 18 Stunden bläulich gewordene Färbung. Auf dem Filter Niederschlag.	ditto.	ditto.	ditto 0,3 „
1 : 250000	Opalisiren. (Mit NH_3 übersättigt, dann Ag O, NO_5 und zuletzt mit NO_5 angesäuert).	Grünliche Färbung. Nach 6 Stunden geringer Niederschag, auf dem Filter deutlich sichtbar.	ditto.	Blaufärbung.	Geringe Entfärbung.
1 : 500000	0	Grünliche Färbung. Kein Niederschlag nach 18 Stunden.	Deutliche Rothfärbung.	ditto.	0
1 : 750000	„	0	ditto.	ditto.	„
1 : 1000000	„	„	ditto.	ditto. (etwas blass)	„
1 : 2000000	„	„	Geringe Rothfärbung.	Geringe Bläuung.	„
1 : 3000000	„	„	ditto.	ditto.	„
1 : 4000000	„	„	ditto.	0	„

Die von uns gewonnenen Resultate sind in der vorstehenden Tabelle zusammengestellt. Wir bemerken dazu, dass jeder von uns ganz selbstständig und mit besonderen Lösungen arbeitete. Stimmten die Resultate nicht überein, so wurden die Versuche gemeinsam wiederholt.

Neuer Indicator zur Acidimetrie und Alkalimetrie.

Von

H. Borntraeger.

Da die meisten Indicatoren, welche zur Titrirung von Säuren und Alkalien zur Anwendung kommen, in Gegenwart von grösseren Mengen von Ammonsalzen schwankende Zahlen liefern, so kann ich nicht umhin auf einen Indicator aufmerksam zu machen, der diesen Fehler nicht besitzt.

Die Darstellung desselben geschieht folgendermaassen.

Uebergiesst man zerschnittene, frische Apfelsinenschalen mit einer geringen Menge absoluten Alkohols, und lässt 24 Stunden stehen, so erhält man einen gelben Extract, der schon direct als Indicator benutzt werden kann. Da aber das ätherische Oel in Gegenwart von Wasser störend ist, so scheidet man besser den Indicator durch Schütteln des Extractes mit dem gleichen Volumen Aether ab. Man erhält alsdann unter dem Aether eine schwere gelbe Flüssigkeit von etwa 1,014 spec. Gew., die man, nach Entfernung der Aetherschicht, als Indicator benutzen kann.

Dieser Indicator liefert mit Wasser vermischt eine farblose Flüssigkeit, welche durch Säuren gar nicht, durch Alkalien dagegen schön citronengelb gefärbt wird.

Ich habe diesen Indicator mit Lackmus, Corallin wie Phenolphtalein verglichen, und theile im Folgenden die erhaltenen Resultate mit.

Versuch I.

10 cc Normalsalzsäure brauchten zu ihrer Sättigung:

bei Gegenwart von	Lackmus	. . . . .	10,01 cc
« «	Corallin	. . . . . .	10,00 «
« «	Phenolphtalein	. . . .	10,02 «
« «	Apfelsinentinctur	. . .	10,00 «

Normalnatronlauge.

Versuch II.

1 g kohlensaurer Kalk wurde in Normalsalzsäure gelöst und der Ueberschuss der Salzsäure mit Normalnatronlauge zurücktitrirt.

Verbrauch an Normalsalzsäure bei verschiedenen Indicatoren:

Bei Lackmus	19,99 cc
« Corallin	19,99 «
« Phenolphtalein . . .	19,70 «
« « . . .	19,80 «
« Apfelsinentinctur . .	20,00 «
« « . .	20,00 «

Versuch III.

1 g kohlensaures Natron wurde auf gleiche Weise behandelt und lieferte folgende Zahlen:

Bei Lackmus	18,85 cc
« Corallin	18,85 «
« Phenolphtalein . . .	18,84 «
« «	18,86 «
« Apfelsinentinctur . .	18,83 «
« « . .	18,86 «
	Normalsalzsäure.

Versuch IV.

Es wurde eine Ammonlösung von beliebigem Gehalte genommen, und immer 10 cc mit Normalsalzsäure titrirt.

Es wurden verbraucht:

Bei Lackmus	36,00 cc
« Corallin	36,33 «
« Phenolphtalein . . .	36,63 «
« « . . .	36,65 «
« Apfelsinentinctur . .	36,33 «
	Normalsalzsäure.

Versuch V.

Es wurde eine Lösung hergestellt, die neben freiem Ammon noch ziemliche Mengen an schwefelsaurem Ammon enthielt. Hiervon wurden immer 10 cc mit Normalsalzsäure titrirt.

Ich erhielt folgende Zahlen:

Bei Lackmus	. . . .	24,86 cc
« Corallin	. . . . .	24,95 «
« Phenolphtalein	. . .	24,46 «
« «	. . .	24,56 «
« Apfelsinentinctur	. .	25,16 «
		Normalsalzsäure.

Versuch VI.

Es wurde eine Lösung hergestellt, die neben freier Schwefelsäure erhebliche Mengen von schwefelsaurem Ammon enthielt.

Von derselben wurden 10 cc herausgenommen und mit Normalnatronlauge titrirt.

Bei Lackmus	. . . . .	3,55 cc
« «	. . . . . .	3,55 «
« Corallin	. . . . .	3,57 «
« «	. . . . . .	3,58 «
« Phenolphtalein	. . .	3,58 «
« «	. . .	3,58 «
« Apfelsinentinctur	. .	3,55 «
« «	. .	3,54 «
		Normalnatronlauge.

Aus diesen Versuchen ist ersichtlich, dass der Indicator bei Gegenwart von Ammonsalzen sichere Zahlen liefert, dass er dagegen bei Gegenwart von freiem Ammon unbrauchbar ist.

Da der Umschlag aus farblos in gelb nicht sehr auffallend ist, so ist die Apfelsinentinctur natürlich nur im Tageslichte und bei farblosen Flüssigkeiten anwendbar.

Der alkalisch reagirende Bestandtheil des Wassers der Hunyadi János-Bittersalzquellen bei Budapest.

Von

R. Fresenius.

Die Hunyadi János-Bittersalzquellen des Herrn Andreas Saxlehner in Budapest, welche schon wiederholt — von Molnár, Schwarz, Ulex, Sonnenschein, der Academie de médecine in Paris, von Liebig und Knapp, Bunsen u. A. — untersucht

worden sind, habe ich, dem Wunsche des Besitzers entsprechend, einer neuen Analyse unterworfen, deren Ergebnisse im Einzelnen in einem in C. W. Kreidel's Verlag in Wiesbaden demnächst erscheinenden Schriftchen niedergelegt sind.

Nach dieser meiner neuen Analyse enthält das Wasser aus dem Brunnen Nr. 12, welches von meinem Sohne, Dr. Heinr. Fresenius, demselben am 30. November 1877 entnommen worden ist, die Bestandtheile, welche aus den folgenden Uebersichten zu ersehen sind.

In dem Hunyadi János-Wasser sind in 1000 Gewichtstheilen enthalten:

I. Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate und sämmtliche Salze ohne Krystallwasser berechnet:

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Schwefelsaures Natron . .	19,662123	p. M.
Schwefelsaure Magnesia . .	18,449451	« «
Schwefelsaurer Kalk . . .	1,321938	« «
Schwefelsaures Kali . . .	0,132943	« «
Chlornatrium	1,424068	« «
Kohlensaure Magnesia . . .	0,731347	« «
Kohlensaures Eisenoxydul .	0,002059	« «
Kieselsäure	0,011218	« «
Summe .	41,735147	p. M.
Kohlensäure, halbgebundene .	0,383868	« «
« völlig freie . .	0,012683	« «
Summe aller Bestandtheile .	42,131698	p. «

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Lithion, Spur,
Strontian, Spur,
Phosphorsäure, geringe Spur,
Salpetersäure, Spur,
Borsäure, Spur,
Brom, Spur,
Jod, Spur,
Organische Substanzen, Spur,
Stickgas, geringe Menge.

II. Die kohlensauren Salze als wasserfreie Bicarbonate und sämmtliche Salze ohne Krystallwasser berechnet:

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Schwefelsaures Natron . .	19,662123	p. M.
Schwefelsaure Magnesia . .	18,449451	« «
Schwefelsaurer Kalk . . .	1,321938	« «
Schwefelsaures Kali . . .	0,132943	« «
Chlornatrium	1,424068	« «
Doppelt-kohlensaure Magnesia	1,114434	« «
Doppelt-koklens. Eisenoxydul	0,002840	« «
Kieselsäure	0,011218	« «
Summe .	42,119015	p. M.
Kohlensäure, völlig freie . .	0,012683	« «
Summe aller Bestandtheile .	42,131698	p. M.

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:
Siehe I.

Auf Volumina berechnet, beträgt bei Quellen-Temperatur (10,6° C.) und Normalbarometerstand:

1. Die wirklich freie Kohlensäure im Liter . . . . 6,95 cc.
2. Die freie und halbgebundene Kohlensäure im Liter 217,44 «

Der Grund, weshalb ich diese Untersuchung hier zur Sprache bringe, ist der, dass ich in der neuen Analyse den alkalisch reagirenden und Säure neutralisirenden Bestandtheil des Hunyadi János-Bitterwassers als kohlensaure, beziehungsweise doppelt-kohlensaure Magnesia in Rechnung gebracht habe, während derselbe in den früher ausgeführten Analysen als kohlensaures, beziehungsweise doppelt-kohlensaures Natron und von den meisten Analytikern zum Theil auch als kohlensaurer, beziehungsweise doppelt-kohlensaurer Kalk in Rechnung gebracht worden ist.

Diese Frage, welche ich versucht habe, experimentell zu beantworten, hat offenbar ein allgemeines Interesse und deshalb theile ich den betreffenden kleinen Abschnitt aus meinem oben erwähnten Schriftchen hier mit. Ich habe denselben mit den Worten eingeleitet, dass — wenn auch die Frage, welche Salze in einer mehrere Basen und Säuren enthaltenden Lösung vorhanden sind, mit absoluter Gewissheit kaum zu entscheiden sei — sich doch gewichtige Gründe anführen liessen, welche zu der von mir gemachten Annahme berechtigen.

Dieselben sind — wie sich aus dem Folgenden ergeben wird — die

Frucht besonderer und mehrmals angestellter Versuche, welche von Jedermann leicht wiederholt werden können.

a) Man stelle sich dar:

1. Eine stark verdünnte Lösung von doppelt-kohlensaurem Natron in kohlensaurem Wasser, —
2. Ein Lösung von kohlensaurer Magnesia in kohlensaurem Wasser (durch Einleiten von Kohlensäure in Wasser, in welchem kohlensaure Magnesia suspendirt ist und Filtriren), —
3. Eine Lösung von kohlensaurem Kalk in kohlensaurem Wasser (durch Einleiten von Kohlensäure in Wasser, in welchem gefällter kohlensaurer Kalk suspendirt ist und Filtriren), und bringe
4. in ein anderes Becherglas Hunyadi János-Wasser.

Taucht man nun in jede der Flüssigkeiten Streifen Curcumapapier, welche mit 1, 2, 3, 4, entsprechend den genannten Flüssigkeiten, bezeichnet sind, so ergibt sich, dass die Streifen in den Flüssigkeiten ihre Farbe nicht verändern; nimmt man sie aber heraus und hängt sie frei in der Luft auf, so werden alle braun, die mit doppelt-kohlensaurem Natron getränkten etwas dunkeler als die anderen.

Lässt man nun die Streifen an der Luft ganz trocken werden, so erscheinen die Streifen 1 tief dunkelbraun, die Streifen 2 und 4 kaum merklich braun, die Streifen 3 noch etwas heller als 2 und 4.

Hieraus folgt, dass das Hunyadi János-Wasser kein doppelt-kohlensaures Natron enthält, denn es verhält sich zu Curcumapapier ganz anders als eine Lösung dieses Salzes.

b) Man erhitze zum Sieden und erhalte darin längere Zeit:

1. Eine Lösung von doppelt-kohlensaurem Kalk in kohlensaurem Wasser, —
2. Eine Lösung von doppelt-kohlensaurer Magnesia in kohlensaurem Wasser, —
3. Eine solche Lösung von doppelt-kohlensaurer Magnesia, in welcher man schwefelsaure Magnesia gelöst hat, —
4. Hunyadi János-Wasser.

1 trübt sich bald. Fast aller kohlensaure Kalk scheidet sich aus. Die Flüssigkeit bräunt Curcumapapier nicht.

2 trübt sich bald. Kohlensaure Magnesia scheidet sich aus, aber eine ziemliche Menge bleibt gelöst. Die Flüssigkeit färbt Curcumapapier braun. Nach dem Trocknen verschwindet die Bräunung fast ganz.

3 trübt sich beim Kochen nicht. Erst bei fortgesetztem Kochen, nach etwa 10—20 Minuten, scheidet sich ein weisser Niederschlag — basisch-kohlensaure Magnesia — aus. Die Flüssigkeit färbt Curcumapapier tief braun, die Bräunung verschwindet beim Trocknen an der Luft fast vollständig.

4 Hunyadi János-Wasser verhält sich genau wie 3, auch in Betreff des Verhaltens des andauernd gekochten Wassers zu Curcumapapier. Der beim Kochen entstehende Niederschlag ist basisch-kohlensaure Magnesia, das Filtrat enthält allen Kalk als schwefelsauren Kalk.

Die Substanz, welche in 3 und 4 nach längerem Kochen Curcumapapier bräunt, aber in der Art, dass die Bräunung beim Trocknen wieder verschwindet, ist somit kohlensaure Magnesia, gelöst in einer Auflösung von schwefelsaurer Magnesia. — Kohlensaures Natron kann dieselbe in 4 nicht sein, weil dasselbe neben schwefelsaurem Kalk nicht existiren kann (abgesehen von dem verschiedenen Verhalten gegen Curcumapapier).

Dass die im Hunyadi János-Wasser vorhandene, Säure abstumpfende Substanz nicht kohlensaures — bezw. doppelt-kohlensaures — Natron ist, ergibt sich somit aus a wie aus b, und dass sie nicht kohlensaurer Kalk, ist daraus zu ersehen, dass der beim Sieden sich ausscheidende Niederschlag kohlensauren Kalk überhaupt nicht enthält. Somit bleibt nur übrig, sie — so wie es von mir geschehen ist — als kohlensaure Magnesia in Rechnung zu bringen, eine Annahme, welche den Reactionen des Hunyadi János-Wassers in jeder Art entspricht.

Ueber die Werthbestimmung des Zinkstaubes.

Von

R. Fresenius.

Der im Handel vorkommende Zinkstaub, aus feinzertheiltem (mehr oder weniger reinem) Zink und demselben innig beigemengtem Zinkoxyd bestehend, wird nicht nach seinem Gesammtgehalt an Zink, sondern nur nach seinem Gehalt an in metallischem Zustande vorhandenem Zink bezahlt, denn man verwendet ihn ausschliesslich als Reductionsmittel.

Die bisher in Vorschlag gebrachten Methoden zur Werthbestimmung des Zinkstaubes — z. B. Behandlung mit Ammoniak — lieferten mir ganz ungenügende Resultate und ich schlage daher jetzt zur Erreichung des Zieles einen ganz anderen Weg ein.

Der Wasserstoff, welchen man mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure aus einer bestimmten Menge Zinkstaub entwickeln kann, ist offenbar der genaueste Ausdruck für den Werth des letzteren, selbst wenn er in geringen Antheilen durch andere dem Zinke beigemengte Metalle, z. B. kleine Antheile von Cadmium, entbunden worden wäre. Bestimmt man daher die Wasserstoffmenge, welche ein Zinkstaub beim Behandeln mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure liefert, so bestimmt man auch seinen Werth und kann denselben in der dem Wasserstoff aequivalenten Menge Zink ausdrücken.

Ich versuchte anfangs das entwickelte Wasserstoffgas zu messen und bediente mich dabei auch des Knop'schen Azotometers in der Modification, welche Paul Wagner*) demselben gegeben hat. Waren die Resultate auch nicht gerade unbefriedigend, so konnte ich mich dabei doch nicht beruhigen. Der hauptsächlichste Grund der mangelhaften Uebereinstimmung, den die mit dem Azotometer erhaltenen Resultate zeigten, liegt offenbar darin, dass man — entsprechend der Capacität der Messröhre des Azotometers — mit sehr geringen Mengen Zinkstaub arbeiten muss, ein Umstand, welcher bei der nicht vollkommen gleichartigen Beschaffenheit des Zinkstaubes doppelt in's Gewicht fällt. Offenbar lassen sich Messapparate construiren, welche gestatten grössere Zinkmengen zu lösen und somit genauere Resultate zu liefern; ich habe aber vorläufig von Versuchen mit solchen abgesehen, weil der Zweck sich durch Verbrennung des Wasserstoffs zu Wasser und Bestimmung des letzteren aus der Gewichtszunahme einer Absorptionsröhre einfach und in sehr befriedigender Weise erreichen lässt.

Der Apparat, dessen ich mich dabei bediene und der mit dem Aehnlichkeit hat, welchen ich in meiner Abhandlung »Ueber die Analyse von Gasen auf gewichtsanalytischem Wege«**) früher beschrieben habe, ist auf Tafel VI in Fig. 9 abgebildet.

a ist ein etwa 100 cc fassendes Kochfläschchen, b eine Sicherheitsröhre zum Eingiessen der Säure, k ein Schraubenquetschhahn, c ein

---

*) Diese Zeitschrift **13**, 383.

) Diese Zeitschrift **3, 339.

kleiner Kühlapparat, d ein U-förmiges Rohr, zu $^2/_3$ gefüllt mit Glasstückchen und ausserdem mit 12 cc reiner concentrirter Schwefelsäure. e f ist ein 34 cm langes Verbrennungsrohr. Dasselbe enthält an der Seite nach e hin zwischen zwei Stopfen von Kupferdrahtnetz eine 12 cm lange Schicht von Asbest, welcher zuerst in feuchter dann in trockener Luft ausgeglüht worden ist, der Rest ist mit gut ausgeglühtem grobkörnigem Kupferoxyd gefüllt, welches bei f durch einen Stopfen von Kupferdrahtnetz oder Asbest zusammengehalten wird. g ist ein U-förmiges Röhrchen, zu $^2/_3$ mit Glasstückchen und ausserdem mit 6 cc reiner concentrirter Schwefelsäure beschickt,*) h ist ein Chlorcalcium enthaltendes Schutzröhrchen, i ein Aspirator.

Man stellt den Apparat zusammen, wie ihn die Figur zeigt, verbindet aber die Röhre e f direct (d. h. ohne Einschaltung von g und h) mit dem Aspirator, öffnet den Schraubenquetschhahn k ein wenig, etablirt durch Oeffnung des Quetschhahns l einen Luftstrom, erhitzt die Röhre e f ihrer ganzen Länge nach zum Glühen und lässt sie im trockenen Luftstrom erkalten. Man bringt mittlerweile die abgewogene Menge Zinkstaub (etwa 3 g) in das Kölbchen a, wägt die Röhre g, schliesst l, stellt den Apparat zusammen, wie ihn die Figur darstellt, schliesst den Quetschhahn k, öffnet l wieder und überzeugt sich von dem dichten Schluss des Apparates.

Man erhitzt jetzt die Röhre e f — so weit sie Kupferoxyd enthält — zum Glühen, öffnet k etwas, giesst in das Trichterchen m verdünnte Schwefelsäure und lässt diese so nach a gelangen. k sei so weit geöffnet, dass einzelne Luftblasen langsam durch die Säure eintreten, welche die untere Biegung von b absperrt. Die Wasserstoffentwickelung geht ruhig von statten, von Zeit zu Zeit lässt man weitere Säure einfliessen, bis alles Zink gelöst ist. Die Operation nimmt etwa 1 Stunde in Anspruch. Durch gelindes Erwärmen lässt sich dieselbe beschleunigen. Das Gemenge von Wasserstoff mit überschüssiger Luft wird in d vollkommen getrocknet, in e f verbrennt aller Wasserstoff zu Wasser ohne dass dabei das Kupferoxyd bleibend reducirt würde, g nimmt das gebildete Wasser auf. Gegen Ende erhitzt man a mässig, um das etwa in der Flüssigkeit noch gelöste Wasserstoffgas sicher auszutreiben. — Nach dem Erkalten

*) Statt eines solchen kann man natürlich auch ein Schrötter'sches Schwefelsäurerohr verwenden, wie solches in meiner Anl. zur quantit. Analyse Bd. II. S. 43 abgebildet und beschrieben ist.

bestimmt man die Gewichtszunahme von g und bringt für je 9 Gewichtstheile Wasser 32,53 Gewichtstheile metallisches Zink in Rechnung.

Der Apparat ist sofort zu einer weiteren Bestimmung geeignet, die Schwefelsäure in d und g wird dabei erneuert.

Um den Apparat auf die Genauigkeit und Uebereinstimmung der damit zu erhaltenden Resultate zu prüfen, wurde im Kölbchen a zunächst ein als rein gekauftes, aber doch nicht vollkommen reines Zink gelöst.

Man fand in 3 Versuchen 99,421—99,32 und 99,40 Proc. Zink.

Ein Zinkstaub lieferte bei 2 Versuchen 91,32 und 91,12 Proc., — eine andere Probe lieferte 78,43 und 78,14 Proc.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

H. Fresenius.

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes. Thomas Carnelly*) hat Untersuchungen über hohe Schmelzpunkte, namentlich von Metallsalzen ausgeführt, und sich zur Bestimmung derselben eines neuen Verfahrens bedient, welches auf folgendem Principe beruht: Wenn eine kleine Menge des Salzes in einen gewogenen Platintiegel gebracht und letzterer der Flamme eines Bunsen'schen Brenners oder eines Gebläses ausgesetzt wird, so erreicht die Temperatur des Tiegels nach einiger Zeit die Schmelztemperatur des Salzes, wenn die letztere innerhalb der auf diese Weise zu erzielenden Temperaturgrenzen liegt. Wird nun der Tiegel in dem Augenblick, in welchem man das Salz schmelzen sieht, in eine dem Gewicht nach bekannte Menge von Wasser von bekannter Temperatur gebracht und die resultirende Temperaturerhöhung gemessen, so erhält man mittelst der bekannten Gleichung für die specifischen Wärmen die Anfangstemperatur des Tiegels in dem Augenblick als das Salz schmolz und demgemäss auch die Schmelztemperatur, wenn man annimmt, dass die mittlere Temperatur des Tiegels gleich der Schmelztemperatur gewesen sei. Auch der

*) Journ. of the chem. soc. [ser. 2] 14, 489.

Erstarrungspunkt lässt sich in entsprechender Weise bestimmen, wenn die Erkennung des Erstarrens nach vorherigem Schmelzen und Ausdrehen der Lampe nicht dadurch unsicher wird, dass das festgewordene Salz eine durchscheinende glasartige Masse bildet. Am besten lässt sich die Erstarrung daran erkennen, dass das von der Oberfläche des geschmolzenen Salzes reflectirte Bild einer in geeigneter Weise angebrachten Gasflamme undeutlich wird oder ganz verschwindet.

Hinsichtlich der vom Verfasser ausgeführten Versuche sowie der speciellen Einrichtung des angewandten Apparates verweise ich auf die Originalabhandlung, wo letzterer genau beschrieben und durch Abbildungen veranschaulicht ist.

Carnelly hat mittelst der beschriebenen Methode bis jetzt folgende Schmelzpunkte bestimmt:

Substanz	Schmelzpunkt in Graden Celsius	Substanz	Schmelzpunkt in Graden Celsius
AgO, NO_5	224	Na J	633
Hg Cl	302	K J	639
NaO, NO_5	330	Ca Br	680
KO, NO_5	353	K Br	703
KO, ClO_5	372	LiO, CO_2	699
Ag Br	434	Na Br	712
Tl Cl	434	Ca Cl	723
Li J	435	K Cl	738
Tl J	446	Na Cl	776
Ag Cl	457	NaO, CO_2	818
Tl Br	463	LiO, SO_3	822
Pb Cl	501	Sr Cl	829
Ag J	530	KO, CO_2	838
Li Cl	602	NaO, SO_3	865

Zur Bestimmung des Schmelzpunkts der Metalle bedient sich C. Himly*) des folgenden Verfahrens. Das Thermometer und das betreffende Metallstängelchen werden unter ganz gleichen Verhältnissen der Wärmequelle ausgesetzt. Die Temperaturablesung wird gemacht, sobald das eben geschmolzene Metall einen elektrischen Strom schliesst und dadurch ein Läutewerk in Thätigkeit setzt.

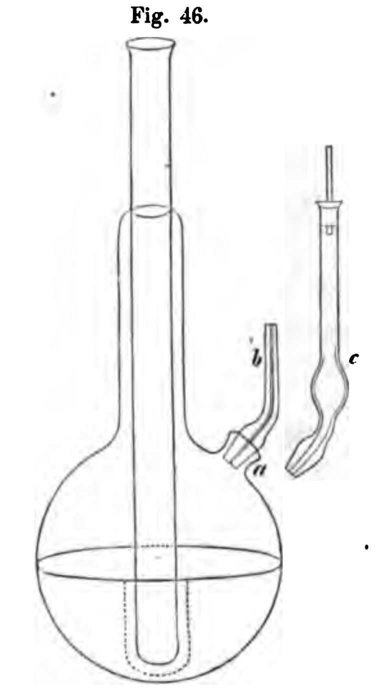
*) Poggendorff's Ann. d. Phys. u. Chem. **160**, 102.

Hinsichtlich der Einzelheiten sowie der Modification des Verfahrens für solche Substanzen, welche die Wärme schlecht und die Elektricität nicht leiten, verweise ich auf die sehr ausführliche und mit Abbildungen ausgestattete Originalabhandlung.

In etwas anderer Weise hat schon früher J. Löwe*) bei Schmelzpunktsbestimmungen die im Momente der Schmelzung eintretende Schliessung eines elektrischen Stromes und die dadurch ertönende Glocke benutzt.

R. Anschütz und G. Schultz**) bedienen sich zur Bestimmung von Schmelzpunkten, namentlich auch von höher liegenden, eines einfachen Luftbades. Dasselbe ist in Fig. 46 abgebildet und besteht im Wesentlichen aus einer Kochflasche oder einem Kolben, in dessen Hals ein langer, ziemlich weiter Reagenscylinder eingeschmolzen ist. Der Kolben ist mit einer Tubulatur a versehen, in die sowohl die Röhre b als die Chlorcalciumröhre c eingeschliffen sind. Durch die Tubulatur füllt man den Kolben zur Hälfte mit concentrirter Schwefelsäure oder mit geschmolzenem Paraffin. Um den Schmelzpunkt einer Substanz zu bestimmen, hat man nur nöthig sie wie gewöhnlich in ein sogenanntes Schmelzpunktsröhrchen zu bringen, dieses neben das Termometer in den eingeschmolzenen Reagenscylinder zu stellen und den Apparat auf einem doppelten Drahtnetz allmählich zu erhitzen. Hat man dem Kolben einen eingedrückten Boden gegeben, so steht er von selbst, im anderen Fall wird er lose eingespannt.***) Während des Gebrauches trägt

Fig. 46.



*) Diese Zeitschr. 11, 211. Vergl. übrigens auch diese Zeitschr. 15, 472.

**) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin 10, 1800.

***) Die Apparate mit runden Böden sind empfehlenswerther, weil sie jede beliebige hohe Temperatur aushalten ohne zu springen. — Dr. Geissler in Bonn fertigt den von Anschütz und Schultz empfohlenen Apparat.

der Apparat die Röhre b, die den Raum über der Schwefelsäure mit der Luft communiciren lässt. Nach der Abkühlung vertauscht man bei Anwendung von concentrirter Schwefelsäure b mit dem Chlorcalciumrohre c um zu verhüten, dass die Schwefelsäure Wasser anzieht. Das Ende der Reagensröhre muss so weit vom Boden des Kolbens abstehen, dass es beim seitlichen Durchsehen durch die Schwefelsäure vollkommen gesehen wird. Durch die Schwefelsäure betrachtet, erscheint nämlich das Ende der Reagensröhre vergrössert, etwa in dem durch die punktirte Linie in Fig. 46 angedeuteten Maasse. Ist das Ende des Reagenscylinders dem Boden des Kolbens so nahe, dass die punktirte Linie den Boden des Kolbens schneidet, so sieht man den unteren Theil der Röhre nicht. Man kann sich jedoch in diesem Falle dadurch helfen, dass man in den Reagenscylinder etwas Asbest bringt, was überhaupt empfehlenswerth sein dürfte um zu verhüten, dass beim Einwerfen eines Schmelzpunktsröhrchens der Boden des Reagenscylinders durchschlagen wird.

Gewichte, Maassstäbe und Hahnen aus Bergkrystall werden, wie ich in dieser Zeitschrift **13**, 444 und **15**, 445 mitgetheilt habe, seit einiger Zeit von H. Stern in Oberstein in vorzüglicher Ausführung zu relativ billigen Preisen angefertigt. Siegfried Stein*) bespricht in einer längeren Abhandlung die Herstellung der genannten Gegenstände und anderer Präcisionsarbeiten aus Bergkrystall durch H. Stern. Die Abhandlung enthält nichts wesentlich Neues, so dass ich mich mit dem Hinweise auf dieselbe begnüge.

Ebenso kann auf die Bemerkungen welche Heinrich Buff**) zu Stein's Abhandlung macht, hier nur hingewiesen werden.

Ueber graduirte Aräometer nach specifischem Gewicht (Densimeter) zum rationellen Ersatz der allgemeinen Aräometer nach Baumé, Beck, Cartier u. A. hat E. Fleischer***) beachtenswerthe Mittheilungen gemacht, auf welche hier aber — da dieselben nichts für die analytische Chemie Wichtiges enthalten — nur aufmerksam gemacht werden kann.

Ein verbessertes U-förmiges Rohr zum Trocknen der Gase mittelst Schwefelsäure, zur Absorption der Kohlensäure mittelst Kali-

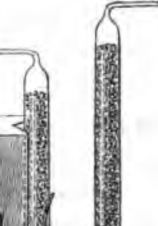
*) Verhandlungen d. Vereins z. Beförder. d. Gewerbefleisses 1877 p. 551.

) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **11, 1076.

***) Dingler's pol. Journ. **222**, 159.

lauge etc. hat C. Reischauer*) empfohlen. Dasselbe ist in Fig. 47 abgebildet. Die beiden verticalen mit Bimssteinstückchen gefüllten Schenkel sind unten nicht wie gewöhnlich einfach umgebogen, sondern durch eine in der Richtung des Gasstromes schräg nach oben ansteigende Kugel verbunden. In ihr sammelt sich der Ueberschuss der zur Benetzung des Bimssteines verwendeten Flüssigkeit und das Gas ist genöthigt diesen Antheil der Flüssigkeit in Form von Blasen zu passiren, wodurch eine um so völligere Ausnutzung der Wirkung der Flüssigkeit bezweckt wird. Durch Neigung der Schenkel ist es leicht vor jeder Operation den Bimsstein aus dieser Vorrathskammer der Beschickungsflüssigkeit neu zu benetzen. Um die lästigen Korkverbindungen zu umgehen, sind Ein- und Ausströmungsrohr direct an die Schenkel angelöthet, nachdem letztere zuvor mit dem Bimsstein angefüllt worden. Als Halter für diese Röhren dient die hölzerne mit dreieckiger Rinne zur Aufnahme des einen Schenkels versehene Vorrichtung. Durch eine Feder von Eisendraht mit doppelter Spiralwindung, deren Ende rechtwinklig umgebogen ist und auf den einen Schenkel drückt, wird der Apparat darin festgehalten, ist indess behufs Reinigung oder neuer Beschickung mit der betreffenden Flüssigkeit durch Abbiegen der Feder leicht auszulösen. Als Anheftung der letzteren dient ihr anderes gleichfalls, aber weniger lang, im rechten Winkel umgebogenes und zugespitztes Ende, welches nagelartig in das Holz hineingeschlagen wird und ein weiter unten befindlicher, hufeisenförmiger, kleiner Krampen, welcher den Draht der Feder umfassend, in das Holz eingeschlagen ist.

Fig. 47.



Thermoregulatoren haben F. J. M. Page**) und Thomas Fletcher***) angegeben. Da beide Apparate auf denselben Principien beruhen wie die von E. Reichert†) und R. Muencke††) empfohlenen und sich auch hinsichtlich der Construction von dem Reichert'schen

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **10**, 1543.

) Journ. of the chem. society [ser. 2.] **14, 24.

***) Journ. of the chem. society [ser. 2.] **14**, 488.

†) Diese Zeitschrift **11**, 34.

††) Diese Zeitschrift **15**, 321.

Thermoregulator nur unwesentlich unterscheiden, so kann hier auf dieselben nicht näher eingegangen werden.

Auch O. Naumann*) hat einen selbstthätigen Wärmeregulator für Gas-, Oel- und Ligroinheizung construirt und sich denselben patentiren lassen.

Modificationen der Quecksilberluftpumpe, auf welche hier nur hingewiesen werden kann, haben G. Hüfner,**) Ch. H. Gimingham***) sowie Fr. Neesen†) angegeben.

Ein Verfahren um vollkommen luftfreie Barometer ohne Auskochen, schnell, leicht und billig herzustellen, auf welches hier nur aufmerksam gemacht werden kann, hat C. Bohn††) angegeben und durch Abbildung erläutert.

Anwendung des Schwefelwasserstoffes als Reagens. Schon früher hat Josiah. P. Cooke jun. vorgeschlagen unter $1^1/_2$—2 Atmosphären Druck gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser herzustellen und in geeigneten Glasflaschen zum Gebrauch vorräthig zu halten.†††) Neuerdings empfiehlt derselbe §) zur Darstellung des übersättigten Schwefelwasserstoffwassers Apparate zu verwenden, wie sie in den Fabriken künstlicher Mineralwasser zur Bereitung des Sodawassers dienen. Zum Gebrauche hält man dasselbe in ähnlichen Metallbehältern vorräthig, wie sie zur Versorgung der Sodawasser-Trinkhallen mit Sodawasser benutzt werden oder füllt es in Syphons, wie solche zur Aufbewahrung von Sodawasser üblich sind.

Bezüglich der von dem Verfasser benutzten Apparate und ihrer Handhabung verweise ich auf die Originalabhandlung, wo dieselben eingehend besprochen und durch gute Abbildungen erläutert sind.

Neue Indicatoren für die Alkalimetrie und Acidimetrie. A. Trébault §§) hat beobachtet, dass die Alkalisalze sowie das Kalksalz der

*) Dingler's pol. Journ **226**, 276.

) Ann. der Phys. u. Chem. [N. F.] **1, 629.

***) Proc Roy. Soc. **25**, 396.

†) Ann. d. Phys. u. Chem. [N. F.] **3**, 608.

††) Poggendorff's Ann. d. Phys. u. Chem. **160**, 113.

†††) Vergl. diese Zeitschr. **14**, 336.

§) Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences vol. **12**. Vom Verfasser eingesandt.

§§) Journ. de Pharm. et de Chim. [4] **23**, 263 und Chem. Centralbl. [3. F.] **8**, 198.

Pikraminsäure (Dinitramidophenol) in alkalischen Flüssigkeiten roth und in sauren Flüssigkeiten gelbgrün werden und dass sich durch abwechselndes Zusetzen von Säuren und Alkalien der Farbenwechsel beliebig oft wiederholen lässt. Mit der rothen Lösung getränktes und getrocknetes Papier soll als Ersatz für blaues Lackmuspapier dienen können.

W. v. Miller*) empfiehlt einen neuen von O. Witt entdeckten Farbstoff, das »Tropäolin« und zwar speciell die im Handel mit der Bezeichnung 00 vorkommende Sorte als Indicator. Die wässerige Lösung dieses Farbstoffes ist gelb; durch Mineralsäuren und einige organische Säuren, besonders Oxalsäure, wird diese Farbe in carmoisinroth verwandelt.

Eine zu titrirende alkalische Flüssigkeit wird mit einer 0,05 bis 0,1 % **) des Farbstoffes enthaltenden wässerigen Tropäolinlösung versetzt und zwar so, dass auf etwa 50 cc 2 cc Tropäolinlösung kommen und nun Säure zutropfen gelassen bis die hellgelbe Farbe der Lösung plötzlich in gelbroth umschlägt. Dieser Punkt kann nicht übersehen werden, denn der Farbenwechsel ist zu überraschend; der nächste überschüssige Tropfen beseitigt übrigens jeden Zweifel, denn nun geht die gelbrothe Farbe in entschiedenes Roth über.

Besonders erwähnenswerth ist das Verhalten des Tropäolins gegen Kohlensäure. Nach v. Miller's Angaben erleidet nämlich die gelbe Farbe der wässerigen Tropäolinlösung weder durch saure kohlensaure Salze noch durch freie Kohlensäure eine Veränderung. Demnach kann man die kohlensauren Alkalien ohne Erhitzen (wie es bei Lackmus und anderen Indicatoren nöthig ist) titriren, auch kann die Normal-Natron- oder -Kalilauge, die sich nur schwierig aufbewahren lässt, bei Anwendung von Tropäolin als Indicator durch eine Normallösung von kohlensaurem Natron ersetzt werden.

Wie der Verfasser weiter mittheilt, eignet sich Tropäolinlösung auch als Reagens zur Erkennung freier Säuren. Während nämlich Lackmustinctur bekanntlich nicht nur durch freie Säuren, sondern auch durch manche neutrale Metallsalze eine Rothfärbung erleidet, wird nach v. Miller's Versuchen die gelbe Tropäolinlösung nur durch freie Säuren, nicht durch Metallsalzlösungen roth gefärbt, so dass man geringe Mengen von einem Metallsalz beigemengter freier Säure daran zu erkennen vermag.

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **11**, 460.

**) Bei letzterer Concentration ist der Farbenwechsel schärfer.

Mit concentrirter Tropäolinlösung getränkte Papiere bläuen sich in Berührung mit freier Säure, die Empfindlichkeit ist jedoch nicht so gross wie bei Lackmuspapier.

v. Miller hat seine Versuche mit Tropäolin weiter fortgesetzt und mir darüber briefliche Mittheilungen gemacht, welche ich hier folgen lasse.

»Zum Nachweis der freien Säure neben Metallsalzen empfiehlt sich eine kalt gesättigte alkoholische Tropäolinlösung mehr als eine wässerige. Die mit ersterer getränkten Papiere sind sehr empfindlich gegen anorganische Säuren, erreichen aber hierin immer noch nicht das Lackmuspapier. Die geringsten Spuren freier Säure erkennt man aber, wenn man der zu prüfenden Lösung einige Tropfen alkoholischer Tropäolinlösung zusetzt und von oben in das Reagensglas sieht, ob sich die Lösung röthet.

Es hat sich ferner ergeben, dass Tropäolin 000 durch Kali carmoisinroth wird und ein höchst empfindliches Reagens auf Basen ist.

Bei der Verwendung als Indicator setzt man der zu titrirenden Lösung einen Tropfen der kalt gesättigten wässerigen Tropäolinlösung zu, wodurch eine kaum merkliche Gelbfärbung eintritt und lässt nun die alkalische Maassflüssigkeit zufliessen bis die Lösung plötzlich roth wird.

Mit wässeriger Tropäolinlösung getränktes Papier wird durch Basen roth, ist empfindlicher als Curcuma- aber nicht so empfindlich als rothes Lackmuspapier. Giesst man aber wie oben beschrieben einen Tropfen Tropäolinlösung in die zu prüfende Flüssigkeit, so lassen sich durch die eintretende Röthung die geringsten Spuren einer freien Basis erkennen.«

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Fresenius.

Ueber die Verschiedenheit der Absorptionsspectra eines und desselben Stoffes. Bekanntlich haben die Absorptionsstreifen eines und desselben Körpers, wenn er in verschiedenen Lösungsmitteln gelöst ist, nicht immer dieselbe Lage. Aug. Kundt war bei seinen Untersuchungen über den Einfluss des Lösungsmittels auf die Absorptionsspectra gelöster absorbirender Medien zu dem Resultate gelangt, dass die Absorptionsstreifen um so weiter nach Roth hin liegen, je stärker die lichtbrechende

Kraft des Lösungsmittels ist.*) Diese Regel trifft in der That für sehr viele Fälle zu.

Hermann W. Vogel**) und F. v. Lepel***) haben diesen Gegenstand neuerdings eingehend studirt und gezeigt, dass für zahlreiche Körper die Kundt'sche Regel nicht zutrifft, sondern dass bei diesen mit der Veränderung des Lösungsmittels der ganze Charakter des Spectrums ein total anderer wird, ohne dass eine chemische Wirkung der Lösungsmittel auf den gelösten Körper erfolgt.

Vogel hat seine Untersuchungen weiter ausgedehnt auf eine Vergleichung der Absorptionsspectren, welche verschiedene Körper im festen Zustand, in Lösungen und im gasförmigen Zustande geben. Hinsichtlich der Einzelheiten muss ich auf die Originalabhandlungen verweisen und theile hier nur die Sätze mit, in welchen Vogel die Resultate seiner Untersuchungen zusammengefasst hat.

»1) Zwischen den Absorptionsspectren, die ein Körper im festen, flüssigen (resp. gelösten) und gasförmigen Zustande gibt, existiren sehr erhebliche Unterschiede. Charakteristische Streifen, welche sich in einem Aggregatzustande zeigen, finden sich in dem anderen entweder nicht†) oder in merklich veränderter Lage resp. in merklich veränderter Intensität oder verändertem Aussehen††) wieder. Dieselbe Absorption in festem wie in gelöstem Zustande zeigen Kupfervitriol und Chlorophyll.

2) Die Absorptionsspectren, welche ein und derselbe Körper in verschiedenen Lösungsmitteln gibt, unterscheiden sich in manchen Fällen nicht,†††) in anderen nur durch die Lage der Streifen, §) in anderen Fällen aber durch totale Verschiedenheit ihres Charakters, so dass die Spectren keinerlei Uebereinstimmung zeigen. §§)

*) Vergl. diese Zeitschrift 17, 206.

**) Ber. d. deutsch. chem. Ges. z. Berlin 11, 622, 913 u. 1363, sowie Monatsber. d. Kgl. Academie d. Wissensch. z. Berlin. Sitz. v. 20. Mai 1878. Vom Verf. eingesandt.

***) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin 11, 1146.

†) Als Beispiele hierfür nennt Vogel: Chromalaun, Chlorkobalt, Jod, Brom, Fuchsin, Naphtalinroth, Indigo, Cyanin, Anilinblau, Methylviolett, Eosin, Carmin, Purpurin, Alizarin, Santalin.

††) Beispiele: Urannitrat, Kaliumpermanganat, Untersalpetersäure, Alkannaroth.

†††) Beispiele: Purpurin in Alkohol und Schwefelkohlenstoff, Methylviolett und Indigschwefelsäure in Wasser und Amylalkohol.

§) Beispiele: Blaues Chlorkobalt, Fuchsin, Corallin, Eosin in Wasser und Alkohol.

§§) Beispiele: Jod in Schwefelkohlenstoff und Alkohol, Naphtalinroth, Anilinblau, Purpurin, Hämatoxylin, Brasilin in Wasser und Alkohol.

3) Die Kundt'sche Regel, dass die Absorptionsstreifen eines gelösten Körpers um so weiter nach Roth hin rücken, je stärker die Dispersion der Flüssigkeit für die Region des Absorptionsstreifs ist, bestätigt sich in vielen Fällen nicht, in manchen Fällen rücken sogar die Absorptionsstreifen in der stärker brechenden Flüssigkeit nach Blau hin, *) in andern Fällen zeigt sich ihre Lage in verschiedenen Medien unverändert, **) in einigen Fällen beobachtet man eine sehr starke Verrückung im Sinne der Kundt'schen Regel, in andern Fällen für dieselbe Spectralregion eine sehr schwache, je nach der Natur des Farbstoffs. ***) Manche Streifen zeigen in verschiedenen Medien dieselbe oder nahezu dieselbe Lage, während andere, gleichzeitig sichtbare, verschoben sind. †)

4) Die Lage der Absorptionsbänder in den Spectren fester und gelöster Körper kann nur ausnahmsweise als charakteristisch für den betreffenden Körper gelten. Total verschiedene Körper zeigen Absorptionsbänder in genau derselben Lage. ††) Sehr nahestehende Körper zeigen unter gleichen Verhältnissen auffällige Verschiedenheit in der Lage ihrer Streifen (feste Uransalze nach Morton und Bolton).

*) Beispiele: Urannitrat in Wasser und Alkohol, blaues Chlorkobalt in Wasser und Alkohol.

) Untersalpetersäure in Luft und Benzin, Indigschwefelsäure und Methylviolett in Wasser, Alkohol und Amylalkohol, Purpurin in Schwefelkohlenstoff und Alkohol. Auch Kundt hat (Ann. d. Phys. u. Chem. [N. F.] **4, 34) inzwischen gefunden, dass Lösungsmittel, die sich in Bezug auf Brechungsvermögen nahe stehen, seiner Regel nicht immer gehorchen, „so steht, wie er angibt, bei Chlorophyll Aether über Aceton, rückt dann bei Anilingrün, Cyanin und Fuchsin unter Alkohol und steigt bei Chinizarin darüber." Er modificirt deshalb seinen Satz und gibt ihm folgende Form: „Hat ein farbloses Medium ein beträchtlich grösseres Brechungs- und Dispersionsvermögen als ein anderes, so liegen die Absorptionsstreifen einer in den Medien gelösten Substanz bei Anwendung des ersten Mittels dem rothen Ende des Spectrums näher, als bei Benutzung des zweiten." Auch in dieser Form gilt aber der Satz nur für die wenigen, von Kundt untersuchten Farbstoffe, keineswegs für alle, wie die oben citirten Beispiele (Indigschwefelsäure und Methylviolett in Wasser und Amylalkohol, Purpurin in Schwefelkohlenstoff und Alkohol) zeigen.

***) Beispiele: Corallin und Fuchsin.

†) Beispiele: Urannitrat in Alkohol und Wasser, Kobaltoxyd im Glase und im Wasser, salpetersaures Uranoxydul in neutraler und oxalsaurer Lösung.

††) Festes Urannitrat und Kaliumpermanganat im Blau, Naphtalinroth und Corallin im Gelb, Indigo, Anilinblau und Cyanin im Orange, Aldehydgrün und Malachitgrün im Orange.

5) Der für Absorptionsspectren aufgestellte Satz: Jeder Körper hat sein eigenes Spectrum,*) ist nur unter grossen Einschränkungen zulässig.

Die grosse Zahl polychroitischer Substanzen zeigt im festen Zustande verschiedene Farben und verschiedene Spectra, je nachdem man sie in verschiedenen Richtungen betrachtet,**) die meisten übrigen Körper zeigen im festen Zustande andere Spectra als in Lösungen und im letzteren Fall wieder verschiedene, je nach den Lösungsmitteln, und es ist die Frage, welches von diesen Spectren als das »eigene« Spectrum des Körpers anzusehen ist.

Der wichtigste Unterschied der Spectren einfacher Körper in glühendem Dampfzustande: die Lage der Spectrallinien, hört für die Absorptionsspectren flüssiger und fester Körper auf charakteristisch zu sein. Es sind aber auch die charakteristischen Unterschiede, welche die Spectren glühender Dämpfe zeigen, bei den Spectren flüssiger und fester Körper nicht zu erwarten. Es ist bekannt, dass Metalle, die in Form glühender Dämpfe so auffällig verschiedene Spectren liefern, als glühende Flüssigkeiten oder glühende feste Körper, alle qualitativ dasselbe Spectrum zeigen, nämlich ein continuirliches, demnach können auch die Absorptionsspectren dieser Körper keine sonderlich charakteristischen Unterschiede zeigen, wenn auch quantitative Differenzen in Bezug auf die absorbirten Farben vorliegen mögen. Zeigen diese bereits bekannten Daten, dass in Bezug auf einfache Stoffe die Gesetze, welche für die Spectren der Gase gelten, sich nicht auf die Spectren fester und flüssiger Körper anwenden lassen, so geben vorliegende Untersuchungen den Beweis, dass auch bei zusammengesetzten Körpern einfache Beziehungen zwischen den Spectren, welche sie in verschiedenen Aggregatzuständen zeigen, nur ausnahmsweise vorhanden sind. Am reinsten wird sich das Spectrum eines Körpers zeigen, wenn derselbe gasförmig ist. In diesem Aggregatzustande sind die Schwingungen der Moleküle nicht durch Cohäsion behindert, wie in flüssigen, und in noch höherem Maasse in festen Körpern. Wir haben dieser Anschauung zu Folge bei festen Körpern die am wenigsten charakteristischen Spectren zu erwarten. Allerdings zeigt sich solches bei der Mehrzahl der untersuchten Körper.

---

*) Moser in Poggendorff's Annal. **160**, 177.

**) Bahr und Bunsen wiesen nach, dass Didymnitratkrystalle in verschieden polarisirtem Licht verschiedene Spectra zeigen. Dieses ist auf einen Dichroismus der Didymsalze zurückzuführen, der ohne Spectralanalyse, durch Beobachtung der Farbe allein, schwerlich bemerkt worden wäre.

Es gibt aber Stoffe, die im festen Zustande ein reicheres und charakteristischeres Spectrum zeigen als im gelösten, dahin gehören die Uransalze von denen (nach Morton) im festen Zustand jedes sein eigenthümliches Spectrum zeigt, während sie im gelösten Zustand mehrfach übereinstimmende Spectren liefern, ferner die Didymsalze nach Bahr und Bunsen.

Mit Rücksicht auf diese Thatsachen fusst die Absorptionsspectralanalyse nicht ohne Weiteres auf der Erkennung der Lage der Absorptionsstreifen eines Körpers, sondern vielmehr auf den Wandlungen der Spectren desselben Körpers unter Einfluss verschiedener Lösungsmittel und Reagentien.

Cyanin und Anilinblau geben z. B. in Alkohol gelöst ein sehr ähnliches Spectrum, in Wasser gelöst ein total verschiedenes. Die Oxyhaemoglobinstreifen verschwinden mit reducirenden Reagentien, die ähnlich liegenden Carminstreifen nicht; der Streif des Brasilins verschwindet mit Essigsäure, der des Fuchsins nicht, die bekannten charakteristischen Alizarinstreifen treten nur in alkoholischer Lösung beim Versetzen mit Kali auf u. s. w.

Charakteristischer wird die Lage der Streifen zur Erkennung eines Körpers, wenn derselbe mehrere Absorptionsstreifen zeigt. Aber auch hier geht man viel zu weit, wenn man aus der zufälligen Uebereinstimmung der Lage der Streifen zweier verschiedener Stoffe auf eine Aehnlichkeit oder chemische Identität derselben schliessen will, wie solches in einzelnen Fällen, namentlich in Bezug auf Blut und Chlorophyll, geschehen ist.*)

Erst wenn dieselben Streifen gleiche Intensitätsverhältnisse und unter Einfluss derselben Reagentien analoge Wandlungen zeigen, ist ein Schluss auf die Uebereinstimmung oder Aehnlichkeit betreffender Stoffe (in chemischer Hinsicht) gerechtfertigt.«

Auffindung von Sauerstoff in der Sonne mittelst der Spectralanalyse. Nach H. Draper**) finden sich die meisten Linien des Sauerstoffspectrums im Sonnenspectrum als helle Linien, woraus auf die Gegenwart des Sauerstoffes in der Sonnenatmosphäre bestimmt geschlossen werden darf. Hinsichtlich der Einzelheiten muss ich auf die Originalabhandlung ver-

*) Siehe Liebermann, Berichte der Wiener Akademie 1876, p. 615 und Sachsse, Chem. Centralblatt 1876, p. 550.

) Compt. rend. **85, 613.

weisen, welcher photographische Abbildungen des Sonnenspectrums und des Sauerstoffspectrums beigegeben sind.

Zur Trennung von Nickel und Kobalt empfiehlt A. Guyard*) eine Methode, welche sich auf das verschiedene Verhalten ihrer Schwefelverbindungen gegen Cyankalium gründet. Seinen Beobachtungen zu Folge wird nämlich in kalten und sehr verdünnten Flüssigkeiten frisch gefälltes Schwefelnickel mit überraschender Leichtigkeit durch Cyankalium aufgelöst, während Schwefelkobalt darin völlig unlöslich ist.

Der Verfasser räth folgendermaassen zu verfahren. Nachdem man Kobalt und Nickel in gewöhnlicher Weise von den sie begleitenden Metallen getrennt hat, fällt man sie durch Schwefelammonium in möglichst geringem Ueberschuss. Dann verdünnt man die Flüssigkeit mit einer geeigneten Menge Wasser und fügt nach und nach eine verdünnte Lösung von Cyankalium zu; ein Ueberschuss ist zu vermeiden. — Nach Guyard's Angabe ist es leicht die richtige Menge Cyankalium zu treffen, indem sich die durch die gemengten Schwefelmetalle anfangs dunkele Flüssigkeit mehr und mehr aufhellt und das Schwefelkobalt in von einander getrennten Flöckchen darin umherschwimmt, man also sehen kann, was in der Flüssigkeit vorgeht. — Man filtrirt nun ab. Das Schwefelkobalt bleibt auf dem Filter und wird in gewöhnlicher Weise bestimmt. Das Filtrat wird mit Salzsäure oder Schwefelsäure schwach angesäuert, das Nickel fällt dann als Cyannickel aus und zwar — wie der Verfasser angibt — so vollständig, dass sich in der davon abfiltrirten Flüssigkeit keine Spur mehr nachweisen lässt. Das erhaltene Cyannickel kann man nach gutem Auswaschen und Trocknen durch Glühen in Nickeloxydul überführen und wägen. Das so erhaltene Nickeloxydul ist jedenfalls auf seine Reinheit zu prüfen, etwaige Verunreinigungen, namentlich Kieselsäure, sind in bekannter Weise zu entfernen.

Analytische Belege für sein Verfahren hat der Verfasser nicht mitgetheilt.

Ich verfehle nicht darauf aufmerksam zu machen, dass schon früher H. Fleck**) die Trennung des Nickels und Kobalts durch Behandlung ihrer Schwefelverbindungen mit Cyankalium empfohlen hat. Nach seinen Angaben ist übrigens Einfachschwefelkobalt ebenso wie Schwefelnickel in Cyankaliumlösung löslich, nicht aber das Anderthalb-Schwefelkobalt

*) Bull. soc. chim. de Paris 25, 510.

**) Diese Zeitschrift 5, 399.

(Co_2S_3), welches sich bei Zusatz von Schwefelammonium aus einer Kobaltlösung ausscheidet, die mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt und so lange der Lufteinwirkung ausgesetzt worden ist, bis sich ihre Farbe nicht mehr verändert.

Eine Methode zur Trennung der Vanadsäure von Thonerde und Eisenoxyd hat Anton Bettendorff*) angegeben. Wird eine Vanadsäure und Thonerde enthaltende Lösung mit Ammon versetzt, so fällt gelbe vanadsaure Thonerde aus, ein Ueberschuss von Ammon entzieht dem Niederschlag die Vanadsäure nicht. Erwärmt man aber denselben mit phosphorsaurem Ammon auf dem Wasserbade, so findet eine vollständige Umsetzung zu phosphorsaurer Thonerde und löslichem vanadsaurem Ammon statt. Die phosphorsaure Thonerde bildet einen weissen, schleimigen Niederschlag, der sich rasch absetzt aber nicht auf dem Filter auswaschen lässt; man muss das Auswaschen durch Decantation bewirken und das Absetzen durch jeweiligen Zusatz einiger Tropfen Chlorammoniumlösung befördern.

Von Eisenoxyd kann die Vanadsäure auf analoge Weise getrennt werden.

Die von dem phosphorsauren Eisenoxyd oder der phosphorsauren Thonerde abfiltrirte Flüssigkeit wird sammt den Waschwassern bis auf ein kleines Volum eingedampft, dann kann man die Vanadsäure nach der Methode von Berzelius fällen, nämlich durch Sättigen der gelben Flüssigkeit mit Chlorammonium, wodurch nach einigen Tagen der grösste Theil als vanadsaures Ammon abgeschieden wird. Es ist aber nach den Erfahrungen des Verfassers nicht möglich auf diese Weise alle Vanadsäure zu fällen; ein Theil bleibt selbst bei Gegenwart von Alkohol, dessen Anwendung von Hauer empfohlen hat, in Lösung. Eine vollständigere Abscheidung erfolgt, wenn man zu der phosphorsäurehaltigen Lösung der Vanadsäure Schwefelammonium setzt und dann mit Essigsäure schwach ansäuert. Anfangs entsteht keine Fällung, bei schwachem Erwärmen und Stehenlassen erfolgt in einigen Stunden Abscheidung von braunem Schwefelvanadin; die Flüssigkeit enthält nur noch Spuren von Vanadsäure. Das Schwefelvandin wird durch Glühen in Vanadsäure übergeführt und kann dann gewogen werden.

Hinsichtlich der Ausfällung des Schwefelvanadins und der Ueberführung desselben in Vanadsäure vergl. übrigens diese Zeitschrift **14**, 344.

*) Poggendorff's Ann. d. Phys. u. Chem. **160**, 126.

Die Silbertitrirung mit Schwefelcyanammonium. In dieser Zeitschrift **13**, 171 berichtete ich über ein von J. Volhard angegebenes Verfahren zur maassanalytischen Bestimmung des Silbers, welches sich auf das Verhalten der löslichen Rhodansalze gegen Silber- und Eisenoxydlösungen gründet. O. Lindemann*) hat dasselbe geprüft und durchaus bewährt gefunden.

Schon in seinen ersten Mittheilungen stellte Volhard in Aussicht, dass er die neue maassanalytische Methode nach allen Richtungen zu prüfen und auszuarbeiten beabsichtige. Nachdem dies geschehen, hat er nun in einer grösseren Abhandlung**) unter Benutzung der von ihm selbst und von anderen inzwischen gemachten Erfahrungen sein Titrirverfahren ausführlich dargelegt.

In einer salpetersauren Lösung von Silber, welche mit einem löslichen Eisenoxydsalz versetzt ist, entsteht bei allmählichem Zusatz einer verdünnten Lösung von Schwefelcyankalium oder -ammonium erst dann eine bleibende Röthung, wenn alles Silber als Schwefelcyansilber gefällt ist. Weiss man, wieviel von der Rhodansalzlösung zur Ausfällung einer bestimmten Menge von Silber nöthig ist, so kann man mittelst derselben den Silbergehalt jeder sauren Silberlösung maassanalytisch bestimmen. Das Eisenoxydsalz dient als Indicator für die vollständige Ausfällung des Silbers. — Man braucht also zu dieser Silberbestimmung eine verdünnte Lösung von Rhodanalkalisalz von bekanntem Wirkungswerth und eine Lösung von Eisenoxydsalz.

Zur Darstellung der Titrirflüssigkeit verwendet Volhard Rhodanammonium; Lindemann***) zieht Rhodankalium vor. Beide Salze sind in verdünnter Lösung gleich haltbar, es ist daher gleichgültig, welches man anwendet, Reinheit vorausgesetzt. Ein minimaler Chlorgehalt des Rhodansalzes ist bei der Silberbestimmung nicht hinderlich, ein irgend erheblicher Chlorgehalt jedoch sehr störend.†)

---

*) Diese Zeitschrift **16**, 352.

) Liebig's Ann. d. Chem. **190, 1.

***) Diese Zeitschrift **16**, 352.

†) Da das Ammoniaksalz aus Materialien dargestellt wird, welche ganz oder nahezu chlorfrei zu sein pflegen, so enthält es in der Regel keine Chlorverbindungen oder doch nur minimale Mengen, von welchen es durch einmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser leicht vollständig befreit werden kann. Das käufliche Rhodankalium enthält immer mehr Chlor als das Ammoniaksalz, der Verfasser ist deshalb bei der Anwendung des Rhodanammoniums stehen geblieben.

Handelt es sich ausschliesslich um die Bestimmung von Silber, so gibt man der Rhodanlösung zweckmässig eine solche Stärke, dass 1 cc derselben eine Gewichtseinheit, ein Centigramm, Silber anzeigt. Rhodanammonium nimmt mit Begierde Feuchtigkeit aus der Luft auf und beim Erhitzen wird es zu leicht zersetzt, als dass man es in der Wärme trocknen könnte; man kann daher den Titer der Lösung nicht durch Abwägen einer bestimmten Menge, sondern muss ihn empirisch feststellen. Da es nicht mehr Arbeit macht 10 l Lösung auf einen bestimmten Titer zu bringen als 1 l, so bereitet man gleich eine grössere Menge der Lösung. Man löst das auf der Handwage abgewogene Rhodanammonium in Wasser auf und verdünnt in einer Flasche, auf welcher durch Striche die Liter angegeben sind, so weit, dass auf 1 l 7,5 g, oder, wenn das Salz sehr feucht aussah, 8 g Salz kommen (zur Ausfällung von 1 g Silber braucht man 0,704 g reines Rhodanammonium). Andererseits wägt man genau 0,5 g chemisch reines Silber ab, löst es in 8 bis 10 cc reiner Salpetersäure (von 1,2 spec. Gew.) und vertreibt nach völliger Lösung des Silbers die salpetrige Säure durch Kochen oder längeres Erwärmen im Wasser- oder Sandbad und lässt erkalten. Man verdünnt jetzt mit etwa 200 cc Wasser und setzt etwa 5 cc einer kalt gesättigten Lösung von Eisenammoniakalaun zu; macht sich die Farbe des Eisenoxydsalzes bemerklich, so gibt man noch ein wenig reine farblose Salpetersäure zu, wodurch die Farbe des Eisensalzes verschwindet. Jetzt lässt man die Rhodanlösung aus der Bürette zufliessen. Anfänglich entsteht nur ein weisser Niederschlag, der wie Chlorsilber in der Flüssigkeit suspendirt bleibt und diese milchig erscheinen lässt. Bei weiterem Zusatz von Rhodanlösung erzeugen die einfallenden Tropfen eine blutrothe Wolke, die beim Umschwenken rasch verschwindet. Wenn man sich dem Punkt der vollständigen Ausfällung des Silbers nähert, geht das Rhodansilber zu Flocken zusammen und die Flüssigkeit beginnt sich zu klären, ohne jedoch vollständig klar zu werden, so lange sich noch eine Spur von Silber in Lösung befindet. Sobald alles Silber als Rhodansilber gefällt ist, setzt sich der flockige Niederschlag rasch ab und die überstehende Flüssigkeit wird vollkommen klar. Man kann hiernach mit Rhodansalz auch ohne Eisenzusatz titriren ganz wie nach Gay-Lussac mit Chlornatrium. Mit dem Zusatz der Rhodanlösung wird fortgefahren, zuletzt tropfenweise, bis die Flüssigkeit klar geworden ist und einen bei öfterem Umschwenken nicht mehr verschwindenden, möglichst schwachen, lichtbräunlichen Farbenton angenommen hat. Die

Färbung macht sich am besten bemerklich, wenn man die Flüssigkeit nicht gegen das Licht, sondern vom Fenster abgewendet gegen eine weisse Wand hält.

Für die Wiederholung des Versuchs ist es bequemer, statt das Silber jedesmal abzuwägen eine Silberlösung von bekanntem Gehalt abzumessen. Zur Darstellung der Silberlösung löst man in einer Literflasche 10 g reines Silber in Salpetersäure auf, vertreibt die salpetrige Säure, lässt erkalten, füllt bis zur Marke auf und mischt. Zur Probe sticht man 50 cc mit der Pipette ab.

Bei Einhaltung der angegebenen Verhältnisse wird man für 0,5 g Silber oder 50 cc der Silberlösung etwas weniger als 50 cc von der Rhodanlösung brauchen. Man berechnet danach die noch vorzunehmende Verdünnung. Gesetzt man habe gebraucht 48,5 cc Rhodanlösung, so müssen auf je 485 cc Lösung noch 15 cc, oder auf 10 l 309,5 cc Wasser zugesetzt werden.*)

Von der Titrirflüssigkeit zeigt jetzt jeder Cubikcentimeter 10 mg Silber an, sie wird im Folgenden schlechtweg als Rhodanlösung bezeichnet. Selbstverständlich wird die Richtigkeit des Titers vor der Anwendung nochmals mit 0,5 oder 1 g Silber sorgfältig geprüft. Die Rhodanlösung ist vollkommen titerbeständig.**)

---

*) Hatte man, was bei sehr feuchtem Zustand des angewendeten Rhodanammoniums vorkommen kann, mehr als 50 cc Rhodanlösung gebraucht, so setzt man die noch nöthige Menge von Rhodanammonium zu, die man jetzt berechnen kann, da man den Wirkungswerth des Salzes kennt. Gesetzt z. B. man habe die Rhodanlösung durch Auflösen von 75 g Rhodanammonium zu 10 l Flüssigkeit bereitet und für 0,5 g Silber 50,3 cc gebraucht, so hat man die Menge des Rhodanammoniums im Verhältniss von 500 : 503 zu vermehren:

$$500 : 503 = 7{,}5 : 7{,}545.$$

Für je 1 l ist also noch 0,045 Rhodanammonium zuzusetzen. Man bereitet sich zu diesem Zweck eine concentrirte Lösung von annähernd bekanntem Gehalt, indem man eine abgewogene Menge Rhodanammonium, sagen wir 10 g, in Wasser auflöst und auf 100 cc verdünnt. Von dieser Lösung misst man dann mit einer engen, in $^1/_{20}$ cc getheilten Pipette die nöthige Menge, in unserem Fall 0,45 cc für je 1 l ab und setzt sie der Titrirflüssigkeit zu.

**) Wohl hat der Verfasser mehrfach beobachtet, dass dieselbe kurz nach der Bereitung einen unbedeutenden Absatz bildete, der aus Schimmelfäden bestand; doch war bei sorgfältigster Vergleichung auch nicht die mindeste Veränderung des Titers wahrzunehmen. Die von dem Absatz abgezogene Flüssigkeit blieb danach vollkommen klar; nach zweijähriger Aufbewahrung waren genau 100 cc zur Ausfällung von 1 g Silber nöthig.

Bei der Titrirung des Silbers in der angegebenen Weise soll die Flüssigkeit von Salpetersäure stark sauer sein und es ist ganz unnöthig, den Ueberschuss der Säure möglichst abzustumpfen, wie Brügelmann*) anräth. Allerdings ist es richtig, dass die Reaction auf Eisenoxyd mit Rhodansalz durch viel Säure an Intensität verliert. Eine stark saure Flüssigkeit, welche nur Spuren von Eisenoxydsalz enthält, wird durch einen Tropfen verdünnter Rhodansalzlösung nur sehr schwach oder gar nicht gefärbt; die Färbung tritt aber sofort hervor, wenn man eine reichliche Menge von Eisenoxydsalz zusetzt. Eine Mischung aus 50 cc reiner Salpetersäure (von 1,2 spec. Gew.), 200 cc Wasser und 5 cc kalt gesättigter Lösung von Eisenammoniakalaun wird durch $^1/_4$ cc einer $^1/_{100}$-Normallösung von Rhodanammonium, das ist beiläufig so viel wie ein halber Tropfen der obigen Rhodanlösung, entschieden gefärbt, nicht blutroth, aber sehr deutlich licht röthlichbraun. Die Angabe Brügelmann's,**) dass das als Indicator dienende Eisenrhodanid durch viel Säure rasch zersetzt werde, beruht nach Volhard zweifellos auf einem Irrthum: die eben erwähnte Mischung behielt ihre Färbung auch bei achttägigem Stehen in unveränderter Stärke. Wahrscheinlich ist der Irrthum Brügelmann's veranlasst durch die Gegenwart von Chlorsilber, welches bei gewöhnlicher Temperatur das Eisenrhodanid allmählich zersetzt.

Es ist also weder nöthig den Säureüberschuss abzustumpfen, noch braucht man darauf zu achten, dass bei verschiedenen Proben die Säuremengen annähernd gleich seien. Eine wesentliche Bedingung für die Constanz der Resultate ist es dagegen, dass das Eisensalz immer in grossem Ueberschuss und in nahezu demselben Verhältniss zu der Gesammtmenge der Flüssigkeit angewendet werde.

Man hat ferner zu beachten, dass

1) durch salpetrige Säure bei gewöhnlicher Temperatur,
2) durch Salpetersäure in der Wärme, die Rhodanwasserstoffsäure oxydirt und die Farbe des Eisenrhodanids zerstört wird.

Vor dem Zusatz der Rhodanlösung muss also die salpetrige Säure vollständig entfernt und die Flüssigkeit kalt geworden sein. Bei den oben angegebenen Verhältnissen wird die Flüssigkeit, wenn das Gefäss nicht allzumassig ist, durch den Zusatz von Wasser, Eisenoxyd- und

*) Diese Zeitschrift **16**, 7.
**) a. a. O.

Rhodanlösung soweit abgekühlt, dass man sofort nach erfolgter Auflösung des Silbers oder der Legirung und Verjagung der salpetrigen Säure mit dem Austitriren beginnen kann.

Durch die Einwirkung des Lichts, namentlich des directen Sonnenlichts, erleidet die Salpetersäure auch in ziemlich verdünntem Zustand eine theilweise Zersetzung unter Bildung von salpetriger Säure. Färbt man eine »reine« Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht, welche längere Zeit auf dem Reagensgestell eines hellen Arbeitsplatzes gestanden hat, nach Verdünnung mit dem doppelten Volum Wasser und Zusatz von Eisenoxydsalz, mit einem Tropfen Rhodanlösung, so sieht man die Färbung nach einigen Minuten bleicher werden und allmählich verschwinden. War dagegen die salpetrige Säure zuvor durch Kochen ausgetrieben worden, so ist die Färbung beständig. Es ist daher zweckmässig, wenn man Titrirungen mit Rhodanlösung vornehmen will, gleich im Anfang einen Vorrath von Salpetersäure (von 1,2 spec. Gew.) auszukochen und zu gelegentlicher Verwendung in einer vor grellem Licht geschützten Ecke des Arbeitsplatzes oder in einem Schrank aufzubewahren.

Zur Silberbestimmung in Legirungen verfährt man ganz so, wie oben für die Titerstellung der Rhodanlösung angegeben ist. Wendet man 1 g Legirung an, so wird durch $^1/_{10}$ cc Rhodanlösung 1 pro mille Feingehalt angezeigt.

Nach dem Gay-Lussac'schen Verfahren werden zur Feingehaltsbestimmung solche Mengen von Legirung abgewogen, dass immer sehr nahezu die gleiche Menge von Silber, eine Spur über 1000 mg, zur Titration kommt. Dies ist für die Gay-Lussac'sche Methode ganz wesentlich; denn die Titrirung unbekannter Silbermengen mit Kochsalzlösung ist eine höchst lästige Arbeit, welche auch in den geübtesten Händen viel zu viel Zeit in Anspruch nehmen würde. Der Gay-Lussac'schen Bestimmung geht daher immer die trockene Probe voraus, durch welche der Feingehalt der Legirung bis auf einige Tausendtel genau ermittelt wird. Nachdem dies geschehen, wird die Probe auf 1000 erhoben, d. h. nach Zurechnung einer empirischen Compensation für den Verlust bei der Trockenprobe berechnet man oder schlägt man in den Gay-Lussac'schen Tabellen auf, wie viel von der Legirung man abwägen muss, um darin 1000 mg Silber zu haben; diese Menge wird abgewogen und aufgelöst. Man lässt dann die Kochsalzlösung aus einer feststehenden Pipette zufliessen. Die von Stas angegebene Pipette wird von unten durch einen Schlauch, der die Kochsalzlösung aus einem höher

stehenden Reservoir zuführt, gefüllt und zwar nicht bis zu einer Marke im Hals der Pipette, sondern bis zum Ueberfliessen; man schliesst dann die obere Oeffnung der Pipette durch Auflegen des Fingers, zieht den Schlauch von dem Ausflussrohr ab, bringt die Lösung der Legirung unter die Pipette und lässt deren Inhalt ausfliessen. Die Pipette braucht nicht genau calibrirt zu sein: man stellt dann die Kochsalzlösung so, dass die in ununterbrochenem Strahl aus derselben Pipette abfliessende Menge Kochsalzlösung genau hinreicht, um 1000 mg Silber zu fällen. Für die Titerstellung ist es übrigens bequemer, wenn die Pipette genau calibrirt ist. Nachdem sich die Flüssigkeit über dem Chlorsilber völlig geklärt hat — was durch kräftiges Schütteln beschleunigt wird — beendigt man das Titriren mit Zehntel-Kochsalzlösung.

Selbstverständlich kann man in der gleichen Weise auch bei der Titration mit Rhodanlösung verfahren; Volhard hat viele Bestimmungen in dieser Art ausgeführt, namentlich wurde so der etwaige Einfluss anderer Metalle auf die Silbertitrirung controlirt. Um die Resultate mit den bei Anwendung von Büretten erhaltenen direct vergleichbar zu machen, wurde eine Stas'sche Pipette angewendet, welche genau 100 cc resp. 100 g Wasser bei 15⁰ C. fasst.

Für dieses Verfahren stellt man den Titer der Rhodanlösung zweckmässig so, dass eine Pipette voll gerade hinreicht 1000 mg Silber eben vollständig auszufällen, ohne eine merkliche Färbung hervorzubringen. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit muss vollständig klar sein; bei Zusatz von $^1/_2$ cc einer zehnfach verdünnten Rhodanlösung soll sie eine starke Färbung annehmen und nicht im mindesten getrübt werden. Die zehnfach verdünnte Lösung »Zehntelrhodanlösung« bereitet man, indem man die Standpipette voll Rhodanlösung in eine Literflasche auslaufen lässt, bis zur Marke mit Wasser auffüllt und mischt.

Die vorläufige Feingehaltsbestimmung behufs Feststellung des Probegewichts kann entweder durch die Cupellenprobe geschehen, oder durch Titrirung mit der Rhodanlösung.

Im letzteren Fall wendet man 1 g Legirung an, gibt die Rhodanlösung aus der Bürette zu und zwar bis zur entschiedenen Röthung. Der Feingehalt wird dann etwas zu hoch gefunden und man ist sicher, dass man bei Erhebung der Probe auf 1000 mittelst der Gay-Lussac'schen Tabelle in dem Probegewicht etwas mehr als 1000 mg Silber hat.

Diese Tabellen geben unter »Kochsalz, Silberwerthe« an, welcher Feingehalt dem in der ersten Verticalcolumne aufgeführten Gewicht der

Probe bei Verbrauch von 0 bis 9 cc der Zehntelkochsalzlösung entspricht. Da der Titer der Rhodanlösung dem der Kochsalzlösung völlig entspricht, können die Gay-Lussac'schen Tabellen für das Rhodanverfahren ganz ebenso benutzt werden, wie für das Kochsalzverfahren. Man sucht in der Verticalcolumne 0 die dem gefundenen Feingehalt in Tausendteln am nächsten kommende, aber ihn nicht ganz erreichende Zahl und nimmt das mit dieser Zahl in einer Horizontalzeile stehende Gewicht der Probe, das in der ersten Verticalreihe angegeben ist.

Die Probe wird aufgelöst, zweckmässig in einer Flasche von etwa 500 cc Inhalt, die mit einem gut eingeriebenen Glasstopfen versehen ist; man verdünnt wie oben und setzt 5 cc Eisenlösung zu. Dann lässt man mit der Pipette 100 cc Rhodanlösung einfliessen, schüttelt um, lässt einige Minuten stehen und setzt nun mit einem engen, in halbe Cubikcentimeter getheilten Röhrchen $^1/_2$ cc Zehntelrhodanlösung zu, schüttelt wieder um und fährt mit dem Zusatz der Zehntelrhodanlösung in halben Cubikcentimetern fort, bis die Flüssigkeit eine möglichst schwache, aber beim Schütteln bleibende lichtbräunliche Färbung angenommen hat. Macht sich hierbei ein Nachbleichen bemerkbar, so enthält die Rhodanlösung etwas Chlor. Der letzte halbe Cubikcentimeter wird nicht mehr mitgerechnet. Man schlägt jetzt in den Gay-Lussac'schen Tabellen unter »Kochsalz, Silberwerthe« nach, welcher Feingehalt den verbrauchten Cubikcentimetern Zehntellösung entspricht.

Ein Beispiel zur Erläuterung:

Erste Probe.

Angewendet 1000 mg von einem Einmarkstück.
Gebraucht Rhodanlösung 89,9 cc, entsprechend 899 Tausendtel.
Nächstkommende Zahl in Columne 0 = 896,9.
Gewicht der Probe in gleicher Zeile = 1115.

Zweite Probe.

Angewendet 1115 mg.
Gebraucht Zehntelrhodanlösung 2,5 cc.
Feingehalt Zeile 1115 Columne 2 = 898,6.
Berechnet 1115 : 1002 = 1000 : 898,6.

War das Gewicht der Probe zu gering, enthielt die Probe nicht ganz 1000 mg Silber, so tritt schon nach dem Einfliessen der Pipette voll Rhodanlösung Rothfärbung der Flüssigkeit ein. Man setzt dann Zehntelsilberlösung, durch Auflösen von 1 g chemisch-reinen Silbers und

Verdünnen auf 1000 cc erhalten, in ganzen Cubikcentimetern zu, bis die Färbung vollständig verschwunden ist und die Flüssigkeit wieder weisslich getrübt erscheint und beendigt die Titration wie vorher mit Zehntelrhodanlösung. Man findet den Feingehalt wie oben in den Gay-Lussac'schen Tabellen unter »Silberlösung. Silberwerthe«, wobei von der Anzahl der zugesetzten Cubikcentimeter Zehntel-Silberlösung die verbrauchten Cubikcentimeter Zehntelrhodanlösung, mit Ausschluss des letzten halben, in Abrechnung zu bringen sind.

Volhard hat, wie gesagt, viele Bestimmungen in dieser Art ausgeführt. Eine erhebliche Differenz gegenüber der Bestimmung mit der Bürette konnte er nie beobachten.*)

Silbertitrirung bei Gegenwart anderer Metalle.

Kupfer. — Von den das Silber begleitenden Metallen kommt vor allem als in verarbeitetem Silber nie fehlender Bestandtheil das Kupfer in Betracht. Bezüglich seines Einflusses auf die Titrirung des Silbers durch Rhodansalze bestätigt der Verfasser die in seiner ersten Mittheilung gemachten Angaben. Der Kupfergehalt der Legirung darf bis zu 70 % ansteigen, ohne dass die Genauigkeit der Silberbestimmung im mindesten beinträchtigt wird. Darüber hinaus wird jedoch die Erkennung der Endreaction etwas unsicher, indem die Flüssigkeit nach der Ausfällung des Silbers durch Bildung von schwarzem Kupferrhodanid

*) Nichtsdestoweniger ist das Verfahren etwas genauer, da man im allgemeinen mit Pipetten genauer misst, als mit Büretten und die Zehntellösung Differenzen zu erkennen gestattet, welche bei der zehnfach concentrirteren Lösung sich der Wahrnehmung entziehen. So fand der Verfasser bei Bestimmung mit der Pipette und Austitriren mit Zehntellösung zwischen der Titrirung auf farblos und schwach gefärbt einen Unterschied, den er mit der gewöhnlichen Rhodanlösung aus der Bürette nicht beobachten konnte. Bei 300 bis 400 cc Mischung muss man nach vollständiger Ausfällung des Silbers, um der Flüssigkeit einen erkennbaren Farbenton zu ertheilen, noch etwa 0,2 cc Zehntelrhodanlösung zusetzen. Von dem Ablesen einer entsprechenden Differenz bei der zehnfach stärkeren Lösung in Büretten, welche 100 cc fassen, kann natürlich keine Rede sein; die entsprechende Silbermenge kommt aber auch bei der Silberbestimmung nicht mehr in Betracht. Der grösseren Genauigkeit ist daher keine erhebliche Bedeutung beizumessen, dagegen ist unstreitig das Arbeiten mit der feststehenden Pipette sicherer, weil weniger von individueller Sorgfalt abhängig, und rascher, vorausgesetzt dass das Probegewicht möglichst genau bei 1000 mg Silber enthält; muss man öfters den Zusatz von Zehntellösung wiederholen, so geht der Vortheil rascherer Arbeit verloren.

trübe, undurchsichtig und missfarbig wird. Dies ist ein Missstand, welchen Volhard's Methode mit den anderen bis jetzt üblichen maassanalytischen Methoden der Silberbestimmung gemein hat. Die Anwendbarkeit des Gay-Lussac'schen Verfahrens hört übrigens schon bei einem Kupfergehalt von etwa 50 % auf, während die Mohr'sche Methode mit chromsaurem Kali als Indicator bei Gegenwart von Kupfer überhaupt nicht benutzbar ist.

Man kann sich bei der Silberbestimmung in solchen kupferreichen Legirungen ebenso helfen, wie man es bei dem Gay-Lussac'schen Verfahren thut, nämlich die Probe durch Zuwägen von reinem Silber auf einen geringeren Kupfergehalt bringen, und dies ist, nach des Verfassers Ansicht, das einzige für die technische Bestimmung brauchbare Verfahren. Dabei ist jedoch zu beachten, dass es nicht genügt, den relativen Kupfergehalt auf etwa 70 % zu erniedrigen; man muss soviel Silber zuwägen, dass die absolute Menge des Kupfers in dem Probegewicht sich bis auf beiläufig 0,7 g vermindert.

Volhard hat früher einen Weg angegeben, wie man auch in den silberärmsten Kupferlegirungen das Silber mit Rhodanlösung titriren kann. Schwefelcyansilber wird beim Erwärmen mit concentrirter oder mässig verdünnter Schwefelsäure vollständig zersetzt. Man fällt das Silber durch einen Ueberschuss von Rhodanlösung, lässt absitzen und saugt die Flüssigkeit, welche das Kupfer enthält, ab. Er bedient sich zum Absaugen des von Carmichael*) angegebenen Saugfilters. Nachdem mit der Flüssigkeit die Hauptmasse des Kupfers entfernt ist, bringt man das angewandte Stückchen Filtrirpapier zu dem Niederschlag und übergiesst diesen mit wenig concentrirter Schwefelsäure, die man, um etwa an dem Rohr haftende Theilchen von Schwefelcyansilber abzuspülen, an dem Rohr hinabfliessen lässt. Man erwärmt jetzt auf dem Sandbad oder über freier Flamme. Die Zersetzung geht unter lebhafter Gasentwickelung vor sich. Sobald sich der Niederschlag zu schwarzen Klumpen zusammengeballt hat, setzt man einige Tropfen concentrirte Salpetersäure zu, worauf nach einigen Augenblicken unter lebhafter Entwickelung von salpetrigen Dämpfen vollständige Lösung eintritt. Man setzt noch etwas Salpetersäure zu, fährt fort zu erhitzen, bis alle salpetrige Säure verjagt ist, lässt erkalten, verdünnt mit 300 bis 400 cc Wasser und titrirt nun nach Zusatz von Eisensalz mit Rhodanlösung wie gewöhnlich. Die

*) Diese Zeitschrift 10, 83.

Resultate fallen etwas zu hoch aus, da die Empfindlichkeit der Endreaction durch die grosse Menge von Schwefelsäure bedeutend vermindert wird. Ganz genaue Resultate erhält man, wenn man die Schwefelsäure vor dem Titriren mit salpetersaurem Baryt niederschlägt. Das Verfahren ist für die technische Silberbestimmung nicht einfach genug, es lässt sich jedoch in manchen Fällen analytisch verwerthen.

Quecksilber. — Tröpfelt man Rhodanlösung in eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul, die mit Eisensalz und etwas Salpetersäure versetzt ist, so entsteht an der Einfallstelle der Tropfen ein graulichweisser Niederschlag in einer rothen Wolke; beide, Röthung und Niederschlag, verschwinden beim Umschütteln wieder. Erst nach Zusatz von viel Rhodanlösung entsteht ein bleibender Niederschlag, während die Röthung noch später bleibend wird.

Auch wenn man der Quecksilberlösung salpetersaures Silber zugesetzt hatte, löst sich der durch das Rhodansalz entstandene Niederschlag beim Umschwenken vollständig wieder auf; das Radical der Rhodanwasserstoffsäure wird von dem Quecksilber vorweg in Beschlag genommen, obwohl die entstehende Quecksilberverbindung löslich ist, während das Schwefelcyansilber sich unlöslich ausscheiden müsste.

Salpetersaures Quecksilberoxyd verhält sich ebenso wie das Oxydulsalz, nur bleibt bei genügendem Zusatz von Wasser und Salpetersäure das Rhodanid vollständig in Lösung.

Bei Gegenwart von Quecksilber kann daher das Silber nicht mit Rhodanlösung titrirt werden. Diese Beschränkung ist im allgemeinen ohne Bedeutung, da ja das Quecksilber sehr leicht zu entfernen ist.

Palladium. — Nach den über das Verhalten des Palladiums gegen Schwefelcyansalze vorliegenden Angaben war nicht zu erwarten, dass die Gegenwart des Palladiums der Silbertitrirung mit Rhodanlösung hinderlich sein werde. So soll Rhodankalium nach Rose*) in den Lösungen der Palladiumoxydulsalze keine Veränderung bewirken und S. Kern**) will durch Vermischen wässeriger Lösungen von Palladiumchlorür oder -nitrat mit Schwefelcyankalium oder -ammonium ein lösliches Palladiumsulfocyanat erhalten haben, welches mit Jodkalium keinen Niederschlag gibt. Diese Angaben sind jedoch nicht richtig. Eine Lösung von Palladiumchlorürchlorkalium oder -oxydulnitrat gibt mit einer

*) Handbuch. 6. Aufl., ed. Finkener 1, 351.

**) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1875, 233.

verdünnten Lösung von Schwefelcyankalium oder -ammonium einen gequollenen Niederschlag, welcher ähnlich aussieht und fast die gleiche Farbe hat wie Eisenoxydhydrat; unter dem Mikroskop lässt er auch bei sehr starker Vergrösserung keine Spur von Krystallisation erkennen. Er ist nicht löslich in Salz- oder Salpetersäure, wenigstens entsteht er auch in der vorher mit viel Säure versetzten Lösung des Palladiumsalzes. Dagegen wird er leicht gelöst durch einen Ueberschuss der Rhodansalzlösung, auch in stark salz- oder salpetersaurer Flüssigkeit; wahrscheinlich bildet sich dabei eine Palladiumsulfocyanwasserstoffsäure. Die Lösung hat eine ähnliche Farbe wie die Eisenrhodanidlösung, nur, namentlich wenn verdünnt, etwas mehr ins Bräunlichgelbe ziehend. Vermuthlich ist der Irrthum der früheren Angaben dadurch veranlasst, dass die Beobachter gleich einen Ueberschuss von Rhodansalzlösung zusetzten.

Die Gegenwart von Palladium macht also die Titrirung des Silbers mit Rhodansalz ungenau, indem das Palladium mit als Silber angezeigt wird. Für die Technik ist dieser Umstand ohne Bedeutung; das Silber enthält zwar häufig Palladium, nie jedoch in solcher Menge, dass der dadurch verursachte Fehler für die Silberbestimmung in Betracht käme.

Von den übrigen in Salpetersäure löslichen Metallen, welche man neben Silber in Legirungen oder Erzen vorfindet, sind diejenigen, welche farblose oder wenig gefärbte Lösungen bilden, wie Blei, Cadmium, Thallium, Wismuth, Zink, Eisen, Mangan ohne allen Einfluss auf die Bestimmung des Silbers mit Rhodanlösung. Die Erkennung der Endreaction in Lösungen, welche durch Kobalt- oder Nickelsalz stark gefärbt sind, erfordert dagegen einige Uebung, die übrigens bei einer einzigen Bestimmung unbeschadet der Genauigkeit des Resultates leicht gewonnen wird. Das erstemal wird man regelmässig einige Tropfen Rhodanlösung zu viel zusetzen; wenn man dann mit einer Silberlösung vorsichtig wieder zurücktitrirt, so sieht man die reine Farbe der Kobalt- oder Nickellösung so plötzlich und so scharf hervortreten, dass man danach auch umgekehrt mit zweifelloser Sicherheit den Punkt erkennt, wann die Farbe der Lösung durch die Beimischung der Eisenrhodanidfärbung ins Gelbbräunliche überspielt. Wenn man diesen Farbenwechsel einigemal beobachtet, indem man mit genau aufeinander gestellten Silber- und Rhodanlösungen vier- bis fünfmal hin- und hertitrirt, so hat man in wenigen Minuten eine solche Sicherheit in der Erkennung der Endreaction erreicht, dass man auch über einen halben Tropfen mehr oder weniger nicht mehr in Zweifel sein wird. Man beendigt dann den

Versuch mit der Rhodanlösung und bringt die verbrauchte Menge der Silberlösung von der zugesetzten Rhodanlösung in Abzug.*)

Auch die Gegenwart von Zinn, Antimon, Arsen beeinträchtigt die Genauigkeit der Silbertitrirung mit Rhodanlösung nicht. Um dies festzustellen, hat der Verfasser je 1 g Silber mit 3 g Zinn oder 3 g Schwefelantimon zusammengeschmolzen und die Masse danach mit Salpetersäure vollständig oxydirt, oder 1 g Silber mit 1 bis 3 g arseniger Säure in Salpetersäure gelöst. In allen Fällen waren genau 100 cc Rhodanlösung zur Fällung des Silbers nöthig und durch $^1/_2$ cc Zehntelrhodanlösung wurde deutliche Färbung hervorgebracht. Die Färbung war auch in der von Antimon- oder Zinnoxyd trüben und ganz undurchsichtigen Flüssigkeit vollkommen deutlich und zweifellos zu erkennen. Das Antimonoxyd setzte sich sehr rasch ab, das Zinnoxyd sehr langsam. Nachdem sich die Lösungen durch Stehen über Nacht geklärt hatten, zeigten alle genau denselben Farbenton.

Als Belege für die Genauigkeit und Verlässigkeit seiner Silberbestimmungsmethode führt Volhard eine Reihe von Bestimmungen auf, welche H. Riederer, kgl. Münzwardein in München, im Vergleich mit der Cupellenprobe und der Gay-Lussac'schen Methode ausgeführt hat. Ich verweise bezüglich derselben auf die Originalabhandlung.

Aus diesen Belegen geht, ebenso wie aus den von O. Lindemann**) mitgetheilten, hervor, dass Volhard's Verfahren der Silberbestimmung völlig eben so genau und verlässig wie das von Gay-Lussac ist. Ein unbefangener Vergleich der beiden Methoden ergibt mehreres zum Vortheil des neuen Verfahrens und wenig zu dessen Ungunsten.

Auf den ersten Blick erscheint als Hauptvorzug des Rhodanverfahrens, dass der Silbergehalt bis auf ein Tausendtel genau in einer einzigen Operation ermittelt werden kann; die Cupellenprobe, welche bei dem Gay-Lussac'schen Verfahren nicht zu entbehren ist, wird dadurch überflüssig. Doch möchte der Verfasser gerade diesem Vorzug kein

*) Es lag der Versuch nahe, für die Silbertitrirung in Kobalt- oder Nickellösungen von der gegenseitigen Neutralisation der Farben ihrer Salzlösungen Nutzen zu ziehen. Offenbar sind aber die Farben der Kobalt- und Nickellösungen nicht ganz complementär. Durch geeigneten Zusatz von Kobaltlösung zu einer Nickellösung bringt man zwar die Nickelfarbe zum Verschwinden, es bleibt aber ein schmutzig-lichtbräunlicher Farbenton, der beim Titriren mehr genirt, als die Farben der einzelnen Metallsalze.

) Diese Zeitschrift **16, 352.

grosses Gewicht beilegen. Die Werthe, welche bei der Bestimmung des Feingehalts von Silberlegirungen in Betracht kommen, sind so gross, die richtige Zusammensetzung des Münzmetalles als des allgemeinen Tauschmittels ist so wichtig, dass die Sicherheit, welche durch Anwendung von zwei ganz heterogenen, sich gegenseitig controlirenden Methoden erreicht wird, von grösserem Belang sein dürfte, als der ohnehin sehr geringe Aufwand an Zeit und Arbeit für die Trockenprobe.

Wesentlich zu seinem Vortheil unterscheidet sich dagegen das Rhodanverfahren von dem Gay-Lussac'schen durch die deutlichere Endreaction. Die Enderscheinung des Gay-Lussac'schen Verfahrens, Klarbleiben der Mischung bei weiterem Zusatz der Titrirflüssigkeit, tritt ganz ebenso ein beim Titriren mit Rhodanlösung; hier aber ist sie nur nebensächlich, der Endpunkt wird hier noch ausserdem und hauptsächlich gekennzeichnet durch eine Farbenerscheinung, und diese ist so deutlich, dass man kaum sagen kann, zu ihrer Erkennung sei irgend Geschicklichkeit und Uebung erforderlich. Wiederholt hat Volhard die Erfahrung gemacht, dass ungeübte Anfänger in der quantitativen Analyse, sofern sie nur exact zu wägen gelernt hatten, mit dem neuen Verfahren tadellose Resultate erzielten.

Beim Titriren mit Kochsalz muss die Flüssigkeit vor jedem neuen Zusatz von Zehntelkochsalzlösung durch anhaltendes Schütteln geklärt werden. Nun hat man zwar Apparate, welche das Schütteln erleichtern; bei wiederholtem Zusatz der Zehntelkochsalzlösung, namentlich aber wenn ein Zusatz von Silberlösung nöthig wurde und die Flüssigkeit mittlerweile erkaltete, kann trotzdem das Schütteln recht lästig werden und viele Zeit in Anspruch nehmen. Bei dem Rhodanverfahren hat man nicht nöthig auf die Klärung zu warten und kann daher den Versuch rascher beendigen, als es mit Kochsalzlösung möglich ist.

Als Vorzug des Rhodanverfahrens darf endlich noch dessen allgemeinere Anwendbarkeit aufgeführt werden: der Kupfergehalt silberarmer Legirungen kann zu erheblich stärkerem Procentsatz ansteigen als bei der Titrirung mit Kochsalz, und trübe Auflösungen (Zinn, Antimon, Schwefelblei), bei denen das Gay-Lussac'sche Verfahren im Stich lässt, beeinträchtigen die Genauigkeit der Feingehaltsbestimmung nach dem Rhodanverfahren nicht im mindesten.

In einer Beziehung ist ein Vorzug des Gay-Lussac'schen Verfahrens nicht zu verkennen; die Titersubstanz ist hier ein unorganischer Körper, welcher durch die bei der Silbertitrirung angewendeten oder bei

der Operation gebildeten Agentien keinerlei Veränderung erfährt, während die Schwefelcyanwasserstoffsäure durch Salpetersäure in der Wärme und durch salpetrige Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt und zerstört wird. Da jedoch die Bedingungen, welche einen nachtheiligen Einfluss dieser Art ausschliessen, leicht einzuhalten sind, so dürfte diesem Umstand keine wesentliche Bedeutung zuzuschreiben sein.

Ob die Vorzüge des Rhodanverfahrens erheblich genug sind, um seine Anwendung in den staatlichen Münzstätten zu befürworten, das werden die betreffenden Fachmänner zu beurtheilen haben. In den Hüttenwerken hat dasselbe bereits Eingang gefunden. Man könnte das Rhodanverfahren an Stelle entweder der Trockenprobe, oder der Kochsalztitrirung, oder endlich für beide einsetzen. Statt der Trockenprobe angewendet, würde es die Bestimmung mit Kochsalz wesentlich erleichtern und beschleunigen: da es den Feingehalt eben so scharf wie diese angibt, würde das Probegewicht so genau, dass die Titrirung fast ausnahmslos mit dem ersten oder höchstens dem zweiten Cubikcentimeter Zehntelkochsalzlösung beendigt wäre. Wollte man das Rhodanverfahren für Trockenprobe und Kochsalztitrirung substituiren, so würde man auf den Vortheil der gegenseitigen Controle zweier verschiedener Bestimmungen verzichten. Volhard hält es daher für am zweckmässigsten, das Rhodanverfahren in Verbindung mit der Trockenprobe statt des Gay-Lussac'schen Verfahrens und zwar, wie oben beschrieben, mit der feststehenden 100 cc-Pipette zur Anwendung zu bringen.

Zur volumetrischen Bestimmung des Zinns empfehlen H. Pellet und A. Allart*) ein Verfahren, welches sich auf das Verhalten des Zinnchlorürs gegen Eisenchlorid gründet.

Eine der gebräuchlichsten Methoden zur maassanalytischen Bestimmung des Eisens besteht in der Reduction des Eisenchlorides durch eine titrirte Lösung von Zinnchlorür; die Menge des vorhandenen Eisens wird aus dem verbrauchten Volum von Zinnchlorürlösung berechnet.

Die Verfasser kehren dies Verfahren um und ermitteln den Zinngehalt einer Zinnchlorürlösung aus dem zu ihrer Oxydation erforderlichen Quantum einer Eisenchloridlösung von bekannten Gehalt. Hat man eine von Eisen, Kupfer und Antimon**) freie Zinnlösung, welche alles Zinn

*) Bull. soc. chim. de Paris **27**, 438.

**) Die übrigen Metalle wirken nicht störend; Salpetersäure darf selbstverständlich in der Lösung nicht vorhanden sein.

als Chlorür enthält,*) so erhitzt man dieselbe zum Sieden und fügt nach und nach eine Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalt zu bis zur schwach bräunlichen Färbung.**) Von der verbrauchten Menge der Eisenchloridlösung muss man 0,05 bis 0,1 cc, welche zur Hervorrufung der Färbung nöthig sind, in Abzug bringen.

Die Eisenlösung von bekanntem Gehalt bereitet man entweder durch Abwägen reinen Eisens, Lösen in Salzsäure, Oxydiren mit chlorsaurem Kali und Auffüllen auf ein bestimmtes Volum, nachdem das überschüssige Chlor verjagt worden, — die Verfasser lösen 10 g Eisen und bringen auf 1 Liter — oder indem man den Titer einer Eisenchloridlösung von unbekanntem Gehalt mittelst abgewogener Mengen reinen Zinnes feststellt. Die Verfasser lösen zu diesem Zwecke 1 g reines Zinn in 20 bis 30 cc Salzsäure und bringen auf 100 cc; 10 cc dieser Lösung werden mit 10—15 cc Salzsäure und 10—15 cc Wasser versetzt und zum Sieden erhitzt, worauf man 2—3 g Zink zufügt. Nachdem die völlige Lösung des Zinkes und des anfangs ausgeschiedenen Zinnes erreicht ist, lässt man aus einer Bürette von der Eisenchloridlösung so lange zufliessen bis die bräunliche Färbung erreicht ist.

Statt mit einer Eisenchloridlösung kann diese Methode der Zinntitrirung auch mit einer Kupferchloridlösung von bekanntem Gehalt ausgeführt werden.

Ich muss darauf aufmerksam machen, dass die von Pellet und Allart empfohlene Titrirung von Zinnchlorür mit Eisenchlorid schon vor längerer Zeit von Mène***) vorgeschlagen worden ist, ohne jedoch eine günstige Aufnahme zu finden. So sagt Fr. Mohr†) darüber:

»Mène gibt an, dass man Eisenchlorid zur Bestimmung von Zinnchlorür benutzen könne, indem das gefärbte Eisenchlorid, sobald es in einem Ueberschuss vorhanden wäre, die Flüssigkeit lebhaft färbte. Ab-

*) Eine etwa nöthige Reduction bewerkstelligen die Verfasser durch Salzsäure und reines Zink. Beim Zusatz des Zinkes wird anfangs ein Theil des Zinns niedergeschlagen aber nach der völligen Lösung des Zinkes löst sich auch das gefällte Zinn vollständig wieder auf und bleibt, wenn man im Sieden erhalten hat, als Chlorür gelöst. Um alles Zinn in Chlorür überzuführen ist ziemlich viel Zink erforderlich, für einige Decigramme Zinn etwa 2—3 g Zink.

**) Um sich zu überzeugen, dass man keinen zu grossen Ueberschuss von Eisenchlorid zugefügt hat, kann man mit Zinnchlorür zurücktitriren; man darf zur Entfärbung nicht mehr als 0,1 bis 0,2 cc brauchen.

***) Compt. rend. Juli 1850 Nr. 4 u. Dingler's pol. Journ. 117, 230.

†) Titrirbuch 4. Aufl. p. 264.

gesehen davon, dass Eisenchlorid keine so starke Farbe besitzt, um im Ueberschusse einiger Tropfen durch das Auge wahrgenommen werden zu können, fehlen dieser Methode alle Garantien. Es ist nicht einmal nachgewiesen, sondern einfach behauptet, dass diese Zersetzung vollständig sei. Die Wechselwirkung zwischen Zinnchlorür und Eisenchlorid geht in der Kälte langsam vor sich und wird durch Sieden bedeutend unterstützt. Allein auch so bleibt sie unvollendet stehen, wenn nicht ein ansehnlicher Ueberschuss von Eisenchlorid vorhanden ist. Während man einerseits Eisenchlorid durch eine eben genügende Menge Zinnchlorür ganz reduciren kann, kann man Zinnchlorür nicht durch eine genügende, sondern nur durch eine überschüssige Menge Eisenchlorid oxydiren.«

Hiernach ist es unwahrscheinlich, dass sich die Methode in Folge der Empfehlung von Pellet und Allart einbürgern wird, zumal da wir gute Methoden zur Titrirung des Zinnchlorürs — von Lenssen, Löwenthal und Stromeyer herrührend*) — bereits besitzen.

Zur Bestimmung des Schwefels sowohl in anorganischen wie in organischen Körpern bedienen sich C. Fahlberg und M. W. Iles**) des folgenden Verfahrens.

Eine gewogene Menge der betreffenden Substanz wird in einem Silbertiegel mit reinem Aetzkali geschmolzen, bis jede Gasentwickelung aufhört und die Masse ruhig fliesst. Die Verhältnisse sind so zu wählen, dass auf 0,1 g Schwefel in der Substanz nicht unter 25 g Aetzkali kommen. Nach dem Erkalten wird die Schmelze, welche den Schwefel als schwefligsaures resp. theilweise als schwefelsaures Salz enthält, in Wasser gelöst, dann zur Oxydation der schwefligen Säure mit einer genügenden Menge von Bromwasser versetzt, mit Salzsäure angesäuert und schliesslich erhitzt, bis alles Brom verjagt ist. In der so erhaltenen Flüssigkeit bestimmt man dann die Schwefelsäure in bekannter Weise in Form von schwefelsaurem Baryt. In Fällen wo sich beim Lösen der Schmelze Metalloxyde abscheiden, sind diese abzufiltriren und auszuwaschen bevor Brom und Salzsäure zur Oxydation zugesetzt werden.

Ich muss darauf aufmerksam machen, dass R. Fresenius***) bei Besprechung des Eschka'schen Verfahrens zur Bestimmung des Schwe-

*) Vergl. R. Fresenius, Anleitung zur quantitat. chem. Analyse 6. Aufl. Bd. I. p. 365.

**) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin 11, 1187.

***) Anleitung zur quantitat. chem. Analyse 6. Aufl. Bd. II. p. 85.

fels in Mineralkohlen und Coaks bereits ein sehr ähnliches Verfahren angegeben hat, welches im hiesigen Laboratorium seit längerer Zeit mit sehr gutem Erfolg angewandt wird.

Nach Eschka erhitzt man die betreffende Substanz mit gebrannter Magnesia und wasserfreiem kohlensaurem Natron bis die Kohle verbrannt ist und glüht dann zur Ueberführung der schwefligsauren in schwefelsaure Salze mit salpetersaurem Ammon. Die Bestimmung der Schwefelsäure geschieht dann in Form von schwefelsaurem Baryt in bekannter Weise. R. Fresenius (a. a. O. p. 85) fügt hinzu: »Das Glühen mit salpetersaurem Ammon kann dadurch ersetzt werden, dass man das erst erhaltene Glühproduct in Brom-Salzsäure löst«.

Die maassanalytische Bestimmung des Schwefelwasserstoffes pflegt man meist mittelst einer Auflösung von Jod in Jodkalium von bekanntem Gehalt auszuführen. Die dabei auftretenden Schwierigkeiten und die Maassregeln, durch welche dieselben beseitigt werden können, sind bekannt.*) Nach Ed. Willm**) erhält man sehr genaue Resultate, wenn man in folgender Weise verfährt.

Zu der abgemessenen, beziehungsweise abzumessenden, Menge der Schwefelwasserstofflösung fügt man einen Ueberschuss der Jodlösung und misst die Menge des vom Schwefelwasserstoff nicht verbrauchten Jodes mit einer auf die Jodlösung gestellten Auflösung von unterschwefligsaurem Natron zurück.

Zur volumetrischen Bestimmung des Chlors. H. Pellet***) hat Versuche darüber angestellt, ob bei der Titrirung des Chlors nach der Mohr'schen Methode mit salpetersaurem Silberoxyd und chromsaurem Kali als Indicator gleichzeitig vorhandene arsensaure, arsenigsaure und phosphorsaure Salze sowie Fluorverbindungen störend einwirken oder nicht. Zunächst wurden 2procentige Lösungen der sämmtlichen oben genannten Salze bereitet. Von jeder der Lösungen wurden 10 cc mit 20 cc Wasser verdünnt und mit einigen Tropfen einer Lösung von chromsaurem Kali versetzt; zur Hervorrufung der Rothfärbung waren etwa 0,1 cc Normal-Silberlösung erforderlich. Schon aus diesen Vorversuchen ergab sich, dass die genannten Salze keinen schädlichen Einfluss auf die Chlorbestimmung ausüben, da sich das chromsaure Silberoxyd vor dem phosphorsauren etc. bildet.

*) Vergl. R. Fresenius, Anleitung zur quantitat. chem. Analyse 6. Aufl. Bd. I. p. 502.

**) Compt. rend. 86, 544.

***) Bull. soc. chim. de Paris 28, 68.

Zur weiteren Prüfung der Sache wurden zu Chlorkaliumlösungen von bekanntem Gehalt 20 cc der verschiedenen Salzlösungen gesetzt. beim Titriren wurde bis auf circa 0.1 cc dieselbe Menge Normal-Silberlösung gebraucht wie zu einer gleich grossen Menge der Chlorkaliumlösung ohne Zusatz.

Bei Bestimmung des Chlors in Aschen u. s. w. nach der genannten Methode braucht man demgemäss die Phosphorsäure nicht zu entfernen.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

C. Neubauer.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Ueber den Nachweis geringer Spuren von Blausäure als Vorlesungsversuch. Um zu zeigen, dass in den bitteren Mandeln, den Kernen der Kirschen etc. keine freie Blausäure existirt, sondern erst beim Erwärmen derselben mit Wasser etc. gebildet wird, bringt man nach R. Böttger*) in einen etwa 2 Liter haltenden Glaskolben einige frisch gestossene bittere Mandeln und hängt hierauf einen langen mit Guajakharztinctur (5 g Guajakharz und 100 cc Alkohol) zuvor getränkten und wieder getrockneten Streifen von schwedischem Filtrirpapier, welcher durch 2000 fach verdünnte Kupfernitratlösung gezogen worden, darin auf. Der weisse Papierstreifen wird dabei völlig unverändert bleiben, sich aber in wenigen Augenblicken intensiv blau färben, wenn auch nur eine einzige zerstossene bittere Mandel, mit Wasser erwärmt in den Kolben geschüttet wird.

Prüfung der Citronensäure auf Weinsäure. Cailletet**) empfiehlt zur Prüfung der Citronensäure auf Weinsäure das Verhalten der letzteren zu saurem chromsaurem Kali in der Kälte. Weinsäure wird nämlich durch Kaliumbichromat schon in der Kälte unter Entwicklung von Kohlensäure tief purpurviolett bis schwarz gefärbt, während die Citronensäure dadurch, und zwar sehr langsam, kaffeebraun wird. Man giesst in ein Reagensglas 10 cc einer gesättigten Lösung von dop-

---

*) Pharm. Centralhalle **19**, 195.

) Polytechn. Notizblatt **23, 95.

pelt-chromsaurem Kali, setzt 1 g der zu prüfenden Säure hinzu und schüttelt. Ist die Citronensäure rein, so zeigt die Flüssigkeit noch nach 10 Minuten keine Farbenveränderung; enthält sie 5 % Weinsäure, so sieht sie nun schwarzbraun und wenn nur 1 % darin ist, kaffeebraun aus.

Eine Reaction des Elaterins. David Lindo*) hat gefunden, dass der wirksame Bestandtheil des Elateriums mit Carbolsäure und conc. Schwefelsäure eine schöne Farbenreaction gibt. Bringt man in einer Porzellanschale einige Elaterinkryställchen mit 1 oder 2 Tropfen zerflossener Carbolsäure zusammen, so lösen sich erstere ohne Färbung auf. Setzt man darauf aber 2 oder 3 Tropfen conc. Schwefelsäure hinzu, so tritt sofort eine prachtvolle, intensiv carminrothe Färbung auf, die sich zunächst in Orange, nach einiger Zeit aber in Scharlach verwandelt. Alkalien zerstören die Farbe. Mit allen bis jetzt untersuchten Alkaloiden und ähnlichen Körpern konnte Lindo eine gleiche Reaction mit Carbolsäure nicht erhalten. Steht keine flüssige Carbolsäure zu Verfügung, so verwendet man die krystallisirte, setzt aber vor dem Zusatz der Schwefelsäure einige Tropfen Chloroform oder Alkohol hinzu. Mit der conc. Schwefelsäure allein gibt das Elaterin keine charakteristische Reaction, wohl aber kann die obige Reaction mit Carbolsäure und Schwefelsäure direct mit dem Elaterium des Handels angestellt werden.

Zur Nachweisung des Anthrachinons empfiehlt P. Schützenberger**) das zu untersuchende Object in alkalischer Lösung mit hydroschwefligsaurem Natrium zu behandeln. Es entsteht bei Gegenwart von Anthrachinon eine rothe Küpe, in welcher sich durch Stehen an der Luft ersteres regenerirt.

Darstellung von Glycogen mittelst Chlorzinks. M. Abeles***) benutzt bei der Reindarstellung des Glycogens zur Abscheidung der Eiweisskörper anstatt des Jodkaliumquecksilberjodids eine Lösung von Chlorzink. Die Muskeln werden mit Wasser unter Zusatz von Kalilauge vollständig zerkocht, die erhaltene Flüssigkeit soweit mit Salzsäure versetzt, dass sie eben noch deutlich alkalisch reagirt und hierauf unter Zusatz von Chlorzinklösung 20—40 Minuten lang gekocht, wodurch sich das Eiweiss in dichten Massen ausscheidet und die Flüssigkeit leicht filtrirbar wird.

*) Chem. News 37, 35.
**) Pharm. Centralhalle 19, 167.
***) Centralblatt f. d. med. Wissensch. 1878, p. 268.

Das schliesslich durch Alkoholfällung erhaltene Glycogen muss verascht und die Asche in Abzug gebracht werden. Eine Zuckerbildung aus Glycogen beim Kochen mit Chlorzink findet nicht statt.

---

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Ueber den Stickstoffgehalt der Pflanzen-Eiweisskörper nach den Methoden von Dumas und Will-Varrentrapp. H. Ritthausen*) hat durch H. Settegast den Stickstoffgehalt verschiedener pflanzlicher Eiweisskörper vergleichend nach den Methoden von Dumas und Will-Varrentrapp bestimmen lassen.

Zum Auffangen des Stickstoffs benutzten die Verf. den von Zulkowsky**) beschriebenen Apparat, nachdem sie sich von der grossen Brauchbarkeit und Bequemlichkeit desselben überzeugt hatten. Als Verbrennungsröhre nahmen sie eine an beiden Enden offene Röhre, welche am hinteren Theile mit Natriumbicarbonat und im übrigen in bekannter Art beschickt wurde. Nach vollendeter Füllung wurde aus einem Kipp'schen Apparat eine Stunde lang Kohlensäure durchgeleitet, hiernach die Verbrennung, unter Abschluss der Verbindung mit dem Kohlensäure-Entwickler durch einen Quetschhahn, wie gewöhnlich durchgeführt. Das Vorhaben, die Verbrennung in dem vom Kipp'schen Apparat aus Marmor und Salzsäure entwickelten, eine Waschflasche mit etwas Schwefelsäure und ein mit Marmorstückchen gefülltes Rohr passirenden Kohlensäurestrom unter Ausschluss von Natriumbicarbonat etc. zu bewirken, mussten die Verf. nach verschiedenen Versuchen aufgeben, da es nicht gelingen wollte, ein hinlänglich reines Gas zu erhalten. Aber auch bei Anwendung von Bicarbonat allein und Verbrennen im hinten zugeschmolzenen Rohr erhielten die Verf. Gasrückstände bis zu 2 cc und mehr. Erst nachdem beide Methoden combinirt waren, gelang es die Menge des nicht absorbirten Gases auf ca. $^1/_2$ bis höchstens 1 cc zu reduciren, die sie bei der Berechnung vernachlässigen zu dürfen glaubten. Wollte man diesen Gasüberschuss von ca. $^1/_2$ cc indessen berücksichtigen, so würden die Stickstoffzahlen, je nach der angewandten Substanzmenge um 0,15 bis 0,25 % zu reduciren sein.

*) Archiv für Physiologie 16, 293.

**) Diese Zeitschrift 17, 224.

Zu den vergleichenden Bestimmungen dienten: Conglutin aus gelben Lupinen, süssen und bitteren Mandeln; Legumin aus Saubohnen, Pferdebohnen, gelben und grünen Erbsen, Kichererbsen etc.; Legumin aus Hafer; Gluten-Caseïn aus Weizenkleber; Gliadin und Maisfibrin.

Aus den von den Verf. mitgetheilten Resultaten geht mit Sicherheit hervor, dass die Verbrennung verschiedener Pflanzen-Proteïnkörper, insbesondere die von Conglutin und Legumin, mit Natronkalk unvollständig ist, dass sie ungenaue, zu niedrige Zahlen für den Stickstoff liefert oder Schwankungen im Endresultat herbeiführt, die allein Mängeln der Methode zugeschrieben werden müssen. Ritthausen stimmt daher jetzt auch den Angaben von Seegen und Nowack bei, dass die Dumas'sche Methode allein sichere und genaue Resultate liefert.

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Ueber die Löslichkeit einiger organischen Säuren in Aether und Alkohol. Ed. Bourgoin*) hat die Löslichkeit mehrerer organischer Säuren in Alkohol und Aether bestimmt. Die bei 15⁰ aufgenommene Quantität der fraglichen Säure wurde volumetrisch mit titrirtem Barytwasser bestimmt. Danach lösen 100 Gewichtstheile der angewandten Lösungsmittel:

	Aether	Absoluter Alkohol	Alkohol von 90 %
Oxalsäure	1,266	23,73	14,70
Bernsteinsäure . . .	1,265	7,51	12,59
Weinsäure	0,4	25,604	41,135
Citronensäure . . .	2,26	75,90	52,85
Gallussäure . . .	2,56	38,79	23,31
Benzoësäure . . .	31,35	46,68	41,62
Salicylsäure . . .	50,47	49,63	42,09
Phtalsäure	0,684	10,08	11,70.

Bestimmung des Weingeist- und Extractgehaltes der Weine. H. Hager**) bestimmt den Extractgehalt des Weins aus dem spec. Gewicht der Extractlösung, womit er zugleich die Bestimmung des Alkohols verbindet. In der folgenden Tabelle über den Gehalt der Weinextractlösungen sind einerseits die Bestimmungen des Extractgehalts einiger Weine nach dem Gewichte unter Anwendung der Austrocknung über

*) Bullet. soc. chim. de Paris **29**, 242.

) Pharm. Centralhalle **19, 161.

Schwefelsäure bei 30° C., andererseits die spec. Gewichte künstlich dargestellter wässeriger Weinextractlösungen untergelegt.

Das spec. Gew. des zu untersuchenden Weins (A) wird bei 15° C. bestimmt, dann 100 cc des Weins in der Wärme des Wasserbades auf ungefähr den 3ten Theil des Volums eingeengt, der Rückstand mit Wasser bis auf 100 cc aufgefüllt und nun das spec. Gewicht dieser letzteren Flüssigkeit B bestimmt.

Die Differenz aus den spec. Gewichten von A und B von 1,000 subtrahirt, ergibt das spec. Gewicht eines Weingeistes von demselben Gehalte wie der Wein A.

Das spec. Gew. der wässerigen Extractlösung B gibt nach der folgenden Tabelle den Extractgehalt des Weines A an.

Sherry ergab z. B. ein spec. Gew. von 0,995; nach dem Verdampfen des Weingeistes aus 50 cc des Weins und Auffüllen mit Wasser bis auf 50 cc ein spec. Gew. von 1,020. Es enthielt also der Wein (1,020 — 0,995 = 0,025; 1,000 — 0,025 = 0,975) 21 Vol. Procent Weingeist. Das spec. Gewicht der wässerigen Extractlösung von 1,020 gibt einen Extractgehalt von 4,5 % an. Der Extractgehalt durch Austrocknen bei 110—120° C. bestimmt, ergab 4,32 %; durch Austrocknen über Schwefelsäure bestimmt 4,53 %.

Tabelle über den Gehalt wässeriger Weinextractlösungen.
Temperatur 15° C.

Proc. Extractgehalt	Spec. Gewichte	Proc. Extractgehalt	Spec. Gewichte
0,5	1,0022	4	1,0183
0,75	1,0034	4,25	1,0194
1	1,0046	4,50	1,0205
1,25	1,0057	4,75	1,0216
1,50	1,0068	5	1,0228
1,75	1,0079	5,25	1,0239
2	1,0091	5,50	1,0251
2,25	1,0102	5,75	1,0263
2,50	1,0114	6	1,0274
2,75	1,0125	6,25	1,0286
3	1,0137	6,50	1,0298
3,25	1,0148	6,75	1,0309
3,50	1,0160	7	1,0321
3,75	1,0171	7,25	1,0332

Proc. Extract-gehalt	Spec. Gewichte	Proc. Extract-gehalt	Spec. Gewichte
7,50	1,0343	11	1,0508
7,75	1,0355	11,25	1,0520
8	1,0367	11,50	1,0532
8,25	1,0378	11,75	1,0544
8,50	1,0390	12	1,0555
8,75	1,0402	12,25	1,0567
9	1,0414	12,50	1,0579
9,25	1,0426	12,75	1,0591
9,50	1,0437	13	1,0603
9,75	1,0449	13,25	1,0614
10	1,0461	13,50	1,0626
10,25	1,0473	13,75	1,0638
10,50	1,0485	14	1,0651
10,75	1,0496	14,25	1,0663

Das spec. Gew. steigt oder vermindert sich bei je 1° C. um 0,00024.

Reduction der Nitroverbindungen mit Zinnchlorür und quantitative Bestimmung der Nitrogruppe. Wird eine gewogene Menge einer organischen Nitroverbindung mit einem bestimmten Volum Zinnchlorürlösung von bekanntem Gehalt erwärmt, so erfolgt die Umsetzung von $N\Theta_2$ in NH_2 nach der Gleichung

$$N\Theta_2 + 3\,Sn\,Cl_2 + 6\,Cl\,H = NH_2 + 3\,Sn\,Cl_4 + 2\,H_2\,\Theta$$

und aus der nicht verbrauchten Zinnchlorürlösung lässt sich nach H. Limpricht*) dann der Gehalt an $N\Theta_2$ in der Nitroverbindung berechnen.

Erforderliche Lösungen.

1. Zinnchlorürlösung. Etwa 150 g Zinn löst man in conc. Salzsäure auf, giesst die Flüssigkeit klar ab und verdünnt sie nach Zusatz von etwa 50 cc concentrirter Salzsäure zum Liter.

2. Sodalösung. 180 g wasserfreie Soda und 240 g Seignettesalz löst man zum Liter.

Lenssen gibt auf 3 Th. Soda nur 1 Th. Seignettesalz an, doch gelang es mit einer im zuerst angegebenen Verhältniss bereiteten Lösung bei weitem besser, eine klare, alkalisch reagirende Zinnlösung zu erhalten.

3. Stärkekleister. Derselbe muss verdünnt und filtrirt sein.

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **11**, 35.

4. Jodlösung. 12,7 g werden mit Anwendung von KJ zum Liter gelöst. Von dieser $^1/_{10}$-Normaljodlösung entspricht:

$$1 \text{ cc} = 0{,}0059 \text{ g Sn} = 0{,}0007666 \text{ g } NO_2.$$

5. Chamäleonlösung. Der Titer wurde vor ihrem Gebrauche mit einer Eisenlösung festgestellt. (Rieth: Volumetrie p. 290.)

Da die Zinnchlorürlösung ihren Titer ändert, so muss derselbe vor Ausführung der Analysen jedesmal mittelst der Jod- oder Chamäleonlösung wieder festgestellt werden.

Von der zu analysirenden Nitroverbindung werden ca. 0,2 g abgewogen und in einem 100 cc-Fläschchen mit 10 cc der Zinnchlorürlösung übergossen und einige Minuten erwärmt. Nach dem Erkalten füllt man das Fläschchen bis zur Marke mit Wasser und hebt nach dem Umschütteln von der so verdünnten Lösung zur Ausführung der Analyse 10 cc mit einer Pipette heraus. Diese werden in einem Becherglase mit etwas Wasser verdünnt, dann mit der Sodalösung bis zur vollständigen Auflösung des zuerst entstandenen Niederschlages vermischt und nach Zusatz von etwas Stärkelösung bis zum Eintreten der blauen Färbung mit der $^1/_{10}$-Jodlösung aus einer Bürette versetzt. Oder die 10 cc werden mit einer Eisenchloridlösung gekocht und das gebildete Eisenchlorür mit der Chamäleonlösung bestimmt.

Die Berechnung des Gehalts an NO_2 in der analysirten Substanz lässt sich jetzt leicht ausführen:

1. Beim Feststellen des Titers der Zinnchlorürlösung wurde gefunden, dass 1 cc derselben a cc $^1/_{10}$ Jodlösung gebraucht.

2. Zum Titriren des bei der Reduction der Nitroverbindung nicht verbrauchten Zinnchlorürs wurden für 10 cc der auf 100 cc verdünnten Lösung b cc $^1/_{10}$ Jodlösung verbraucht.

3. Die Differenz a — b multiplicirt mit 0,007666 gibt den Gehalt von NO_2 in der angewandten Menge der Substanz.

Bei flüchtigen Nitroverbindungen *) wird die zu analysirende Substanz in einem Röhrchen von etwa 8 mm Weite und 3 cm Länge, das an einem Ende zugeblasen und am anderen mit einem Kork verschlossen ist, abgewogen. Dieses Röhrchen wird darauf nach Entfernung des Korkes in ein anderes von 13—15 mm Weite und ca. 20 cm Länge, das ebenfalls an einem Ende zugeblasen ist, gebracht. Nachdem man 10 cc der titrirten Zinnchlorürlösung aus einer Pipette hinzugegeben, wird vor der Lampe

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **11**, 40.

das offene Ende des grösseren Rohres zugeschmolzen. Da es später kaum einen Druck auszuhalten hat, kann es aus dünnem, leicht schmelzbarem Glase bestehen. Man erhitzt das Rohr in einem Wasserbade, wobei von Zeit zu Zeit umgeschüttelt wird, um die in dem leeren Theil des Rohres sich absetzende Nitroverbindung mit dem Zinnchlorür in Berührung zu bringen. Nach beendeter Reduction lässt man das Rohr erkalten, öffnet das eine Ende, bringt den Inhalt in ein 100 cc-Fläschchen und füllt mit dem Wasser, mit dem das Rohr ausgespült wird, das Fläschchen bis zur Marke. Die Analyse wird dann wie oben angegeben ausgeführt.

Das Erhitzen der zugeschmolzenen Röhren im Wasserbade bedarf natürlich keiner Beaufsichtigung und man ist dadurch in den Stand gesetzt, mehrere Analysen gleichzeitig, an einem Tage gewiss ein Dutzend, auszuführen.

Zwei einfache Methoden den Zuckergehalt der Milch zu bestimmen. Richard Gscheidlen*) hat, wie früher schon J. Vogel**) und Paschutin,***) die Braunfärbung, welche Trauben- und Milchzuckerlösungen beim Kochen mit Natronlauge zeigen, zur colorimetrischen und spectroskopischen Bestimmung des Milchzuckers in der Milch benutzt.

Will man den Zuckergehalt der Milch auf colorimetrischem Wege finden, so muss man sich zunächst eine Normallösung verschaffen. Man bereitet sich eine solche, indem man eine 4—5procentige Milchzuckerlösung mit dem gleichen Volum Natronlauge von 20 % verdünnt und die Mischung 2—3 Minuten kocht, oder indem man statt des reinen Milchzuckers Milch, deren Zuckergehalt nach Abscheidung der Eiweisskörper nach Hoppe-Seyler oder Ritthausen, mittelst der Fehling'schen Lösung genau bestimmt ist, ebenfalls mit der nämlichen Menge Natronlauge verdünnt, 2—3 Minuten kocht und durch Asbest filtrirt.

Um den unbekannten Gehalt einer Milch an Milchzucker zu finden, misst man sich etwa 10 cc derselben ab, fügt ebensoviel Natronlauge von 20 % hinzu, kocht gleiche Zeit wie bei Herstellung der Normallösung und filtrirt. Hierauf misst man von jeder Flüssigkeit (Milch und Normallösung) je 1 cc in ein planparalleles Glaskästchen ab und verdünnt diese durch Zusatz von je 4 cc Wasser. Bei dem Vergleich der Farbe beider im durchfallenden Lichte wird sich nun ergeben, falls nicht Normallösung

*) Archiv der Physiologie 16, 131.
**) Archiv f. wissenschaftl. Heilkunde 1, 257 (1865).
***) Archiv f. Anat., Physiolog. und wissenschaftl. Medicin 1871 p. 316.

und zu untersuchende Milch gleichen Zuckergehalt besitzen, dass die eine dunkler ist als die andere. Um Farbengleichheit zu erzielen, setzt man zu der dunkleren Lösung aus einer Bürette so lange Wasser, bis Farbengleichheit eintritt. Aus dem Volumen der ursprünglichen Flüssigkeit und der Menge des zugesetzten Wassers bis zum Eintritt der Farbengleichheit berechnet sich dann der Gehalt der Milch an Milchzucker. Eine Anschauung von der Leistungsfähigkeit der Methode gibt folgender Versuch: Verdünnt man je 1 cc Milch mit 3 oder 4 cc Wasser und fügt man zu jeder Mischung ihr gleiches Volum Natronlauge von etwa 20 %, so erhält man Lösungen, die, wenn z. B. der Gehalt an Milchzucker 4 % beträgt, in 1 cc 0,005 und 0,004 g Milchzucker enthalten. Kocht man nun beide Flüssigkeiten, filtrirt und bringt gleiche Volumina in planparallele Glaskästchen, so wird man einen ganz bemerkenswerthen Unterschied in der Farbe erkennen. Um Farbengleichheit zu erzielen, wird man einige Cubikcentimeter Wasser zu der Flüssigkeit zuzusetzen haben, die 0,005 g Milchzucker enthält.

Statt der nicht haltbaren Vergleichsflüssigkeit wählt man zweckmässig ein geeignet gefärbtes gelbes Glas, welches der Farbe einer mit Natronlauge bestimmte Zeit gekochten Milch von bekanntem Zuckergehalt in 1 cm dicker Schicht entspricht.

Hat man die Farbe des Glases mit einer Zuckerlösung von bekanntem Gehalt und 1 cm Dicke der Schicht verglichen und berechnet man den gefundenen Werth auf 100 cc, so findet man den Zuckergehalt einer Flüssigkeit, wenn man in beschriebener Weise verfährt, procentisch aus der Gleichung:

$$x = 2\,(n + 1) \,.\, y,$$

in welcher x den gesuchten Zuckergehalt, n die Anzahl der zur Verdünnung verwandten Cubikcentimeter, y den procentischen Gehalt der Normallösung bei 1 cm Dicke der Schicht resp. der gelben Glasplatte anzeigt. War es z. B. nöthig zu 1 cc der zu gleichen Theilen mit Natronlauge verdünnten und gekochten Milch 6 cc Wasser zu setzen, bis die Flüssigkeit die gleiche Farbe wie die gelbe Glasplatte hatte und entspricht der Farbe der Platte ein Zuckergehalt von 0,307 %, so ist der Procentgehalt der Milch an Milchzucker

$$= 2\,(6 + 1) \,.\, 0{,}307 = 4{,}298.$$

Vergleichende Versuche nach diesem Verfahren und der Fehling'schen Methode ergaben sehr gute Uebereinstimmung.

Der Zuckergehalt der mit Natronlauge gekochten Milch kann aber auch quantitativ mit dem Spectralapparat nach Vierordt bestimmt werden.

Zu diesem Zweck ist es zunächst nöthig den Extinctionscoëfficienten, sowie das Absorptionsverhältniss*) der mit Natronlauge behandelten Milch von bekanntem Zuckergehalte ein für allemal festzustellen.

Hat man diese Grössen einmal ermittelt, so ist es leicht, den unbekannten Gehalt einer mit Natronlauge behandelten Milch an Milchzucker aus den jeweiligen Extinctionscoëfficienten abzuleiten. Derselbe ergibt sich aus der bekannten Gleichung $c = A \cdot a$, bei der c den zu ermittelnden Gehalt, A das Absorptionsverhältniss und a den Extinctionscoëfficienten bezeichnet. Die Bestimmungen wurden in Grün ausgeführt.

Auch diese Methode gab mit dem colorimetrischen und Fehling'schen Verfahren gut übereinstimmende Resultate.

IV. Specielle analytische Methoden.

Von

H. Fresenius und C. Neubauer.

1. Auf Lebensmittel, Handel, Industrie, Agricultur und Pharmacie bezügliche.

Von

H. Fresenius.

Zur Prüfung des Mehles auf eine Verfälschung mit Mineralstoffen (z. B. Schwerspath, Kreide, Marmor, Kalkstein, Gyps etc.) schüttet C. Himly**) einen Fingerhut voll des zu untersuchenden Mehles in ein Reagensglas, füllt dasselbe etwa zu $^3/_4$ mit Chloroform, schüttelt stark um und lässt einige Zeit ruhig stehen. Das Mehl sammelt sich dann unter der Oberfläche des Chloroforms im oberen Theile des Cylinders an, während die mineralischen Stoffe sich auf dem Boden des Gefässes

*) Vierordt, Die Anwendung des Spectralapparates zur Photometrie etc. 1873 p. 26.

**) Untersuchungen u. Arbeiten aus dem chem. Universitäts-Laborat. Nr. 1 zu Kiel von Prof. Dr. C. Himly (Separatabdruck aus d. Chronik d. Universität Kiel v. J. 1876) Kiel 1877 p. 14 Vom Verf. eingesandt.

ablagern. Es ist dabei zu bemerken, dass auch bei unverfälschtem Mehle sich stets eine sehr geringe Menge einer grauen, braunen oder schwarzen Substanz absetzt, welche in den meisten Fällen wohl nur als Mühlsteinpulver zu betrachten ist, während ein weisser Bodensatz eine grössere oder geringere Verfälschung mit Mineralstoffen anzeigt. Dass man nach Trennung des Rückstandes von dem Chloroform und Mehl denselben wägen und so eine quantitative Bestimmung vornehmen kann, falls man die angewandte Mehlprobe gewogen hatte, ist selbstverständlich.

H. Hager*) macht darauf aufmerksam, dass Lassaigne bereits 1860 die Anwendung des Chloroforms zur Trennung von Mehl- und Mineralsubstanzen empfohlen habe. Ausserdem bemerkt er, dass das Mehl, wenn es nicht schon feucht sein sollte, vor Anstellung des Versuches etwas angefeuchtet werden müsse, da trockenes Stärkemehl im allgemeinen schwerer sei als Chloroform und sich mit den Mineralsubstanzen gleichzeitig zu Boden setzen würde.

Zur Nachweisung des Fichtenharzes im Bienenwachs. Ernst Schmidt**) führt die von Donath***) hierzu empfohlene Prüfung mit Salpetersäure in etwas modificirter Weise folgendermaassen aus.

5 g des zu untersuchenden Wachses werden in einem Kolben mit der vier- bis fünffachen Menge roher Salpetersäure (von 1,32—1,33 spec. Gew.) zum Sieden erhitzt und eine Minute lang darin erhalten; hierauf fügt man ein gleiches Volum kaltes Wasser und unter Umschütteln dann so viel Ammon hinzu, bis die Flüssigkeit stark danach riecht und giesst dann die alkalische Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Wachse ab in ein cylindrisches Gefäss. Bei reinem Wachs besitzt sie nur eine gelbe Farbe, bei Wachs, welches mit Harz verfälscht ist, in Folge der entstandenen Nitroproducte eine mehr oder minder starke rothbraune Färbung. Aus der Intensität der Färbung kann man auf die Menge des vorhandenen Harzes schliessen. Es empfiehlt sich einen Gegenversuch mit notorisch reinem Wachs zu machen. Man wird schon bei dem Kochen mit Salpetersäure beobachten, dass bei harzhaltigem Wachs die Einwirkung eine ungleich heftigere ist, als bei harzfreiem.

---

*) Pharm. Centralhalle **18,** 135.

) Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft zu Berlin **10, 837.

***) Diese Zeitschrift **12,** 326.

Dem Verfasser gelang es auf diese Weise einen Zusatz von 1 % Colophonium noch mit grosser Sicherheit nachzuweisen.

Zur Bestimmung des Schmelzpunkts der Fette giesst Redwood*) etwa 1 Zoll hoch Quecksilber in ein kleines Becherglas, hängt dieses in ein grösseres Becherglas, und gibt dann in letzteres so viel Wasser, dass es etwa 1 Zoll höher steht als das Quecksilberniveau im kleineren Glase. Der so vorgerichtete Apparat wird zur Erwärmung in ein leeres Wasserbad gestellt. Auf das Quecksilber bringt man mittelst eines abgerundeten Glasstabes einen möglichst kleinen Tropfen des geschmolzenen Fettes, welcher alsbald erstarrt. Dann wird heisses Wasser in das Wasserbad gegossen, dessen Wärme sich schliesslich dem Quecksilber, einem in demselben befindlichen Thermometer und dem Fett mittheilt, und zwar so langsam, dass man genau ablesen kann. Wenn der Fetttropfen anfängt, halbdurchsichtig zu werden, bringt man das Thermometer demselben ganz nahe. Das schmelzende Fett fliesst in die Rille, welche durch die Repulsion des Quecksilbers entsteht, und in diesem Augenblicke liest man ab.

Auf Apparate zur Prüfung des Werthes der Schmiermittel, welche Ingram und Stapfer**) sowie Deprez und Napoli***) construirt haben, kann hier nur aufmerksam gemacht werden.

Zur Unterscheidung von künstlichem Alizarin und Krappextract hat F. Goppelsröder†) zwei Methoden angegeben. Die erste besteht darin, das zuvor getrocknete Product zu sublimiren und das Sublimat mit dem Mikroskop zu untersuchen. Alle künstlichen Alizarine der verschiedenen Fabriken, einerlei ob dieselben für Roth oder Violett, für Färberei oder Druckerei bestimmt sind, liefern in diesem Falle neben den langen, orangerothen Alizarinnadeln eine grössere oder kleinere Mengen von Anthrachinonkrystallen.

Nach der zweiten Methode wird der zu untersuchende Farbstoff mit concentrirter Alaunlösung ausgezogen. Die heiss abfiltrirte Flüssigkeit lässt man erkalten und filtrirt, nachdem das Alizarin sich zum grössten Theil aus der Lösung ausgeschieden, nochmals. Ist der Farbstoff Krappextract, so wird die Flüssigkeit die bekannte Fluorescenzerscheinung des

*) Pharm. Zeitschr. f. Russland **16**, 264.
) Dingler's polyt. Journ. **225, 537.
***) Revue industrielle und Dingler's polyt. Journ. **226**, 30.
†) Bull. de Mulhouse 1877 p. 737 und Dingler's polyt. Journ. **228**, 96.

Purpurins zeigen, ist derselbe Alizarinpaste, so wird kein Fluoresciren der Flüssigkeit zu beobachten sein.

In Betreff anderer Methoden zur Unterscheidung von künstlichem Alizarin und Krappextract vergleiche diese Zeitschrift **14**, 213; **15**, 354 und **16**, 256.

Nachweisung der Holzsubstanz. Ein ausserordentlich empfindliches Reagens auf Holzsubstanz hat Wiesner*) in dem Phloroglucin entdeckt. Bringt man einen Tropfen einer etwa $^1/_2$ procentigen Lösung von Phloroglucin auf einen Fichtenspan und benetzt man die Stelle mit einem Tropfen Salzsäure, so tritt alsbald eine schöne, lebhaft rothe, etwas in's Violette spielende Färbung ein. Beim Eintrocknen tritt der violette Ton deutlicher auf. Im durchfallenden Lichte, wenn z. B. ein dünner Fichtenholz-Durchschnitt nach Behandlung mit Phloroglucin und Salzsäure bei Spiegelbeleuchtung im Mikroskope betrachtet wird, tritt der violette Ton gleichfalls stark hervor. Die Reaction ist ausserordentlich empfindlich. Eine Lösung mit $^1/_{100}$ % Phloroglucin ruft nach Befeuchtung mit Salzsäure eine noch ganz deutliche Rothfärbung auf Fichtenholz hervor. Aber selbst eine Lösung, in welcher nur $^1/_{1000}$ % Phloroglucin enthalten ist, kann unter Umständen die Reaction noch zu erkennen geben. Lässt man nämlich einen Fichtenspan 24 Stunden in einer solchen Lösung liegen, so ruft Salzsäure nach einiger Zeit an diesem Holze noch eine erkennbare Rothfärbung hervor.

Durch Phloroglucin lassen sich die kleinsten Spuren von Holzsubstanz in vegetabilischen Geweben noch besser nachweisen als durch schwefelsaures Anilin.**) Alle Holzschleifstoffpapiere werden durch das erstgenannte Reagens intensiv roth. Freilich darf diese Reaction bei Papier nur mit Vorsicht angewandt werden, da nicht nur das Holz, sondern jedes verholzte Gewebe durch dieselbe angezeigt wird. Völlig gebleichter Holzstoff dagegen würde durch diese Reaction nicht erkannt werden können, da die Bleiche ja gerade die sogenannte Holzsubstanz, diesen so häufig auftretenden Begleiter der Cellulose, zerstört. Es gilt hier und zwar noch in erhöhtem Maasse dasselbe wie für das schwefelsaure Anilin als Reagens zur Prüfung des Papieres.

Jede Spur von Holzsubstanz im Hanfe und selbst im Flachse lässt sich durch das Phloroglucin nachweisen. Flachsproben, die durch schwefel-

---

*) Dingler's polyt. Journ. **227**, 397.

) Vergl. diese Zeitschrifr **4, 249.

saures Anilin nur sehr wenig gefärbt werden, nehmen mit Phloroglucin und Salzsäure eine sehr lebhaft rothe Farbe an. Für die Unterscheidung der Flachs- und Hanfsorten dürfte das Phloroglucin ein nicht zu unterschätzendes Hülfsmittel sein. Auf die starke Verholzung der Jute hat Wiesner schon vor Jahren aufmerksam gemacht und gezeigt, dass man Hanf von Jute durch schwefelsaures Anilin sehr gut unterscheiden könne. Für diese Unterscheidung ist das Phloroglucin fast schon zu empfindlich. Wollte man sich desselben zu diesem Zwecke dennoch bedienen, so müsste man eine sehr verdünnte Lösung desselben anwenden.

Auch A. Kielmeyer*) macht auf ein Reagens auf Holzsubstanz aufmerksam. Durch Auskochen von Anthracen mit seinem dreifachen Gewicht Salpetersäure von 1,3298 spec. Gew. und seinem vierzigfachen Gewicht starken Weingeistes erhält man eine Nitroverbindung, welche, mit Zinkstaub in bekannter Weise reducirt, eine organische Base liefert, deren saure salzsaure Lösung Fichtenholz charakteristisch blutroth färbt. Bezüglich der Verwendung auch dieses Reagens' zur Prüfung der Papiere auf Holzstoff gilt das oben bezüglich des Phloroglucins Gesagte.

Eine annähernde Bestimmung des Metallgehaltes von Erzen, deren qualitative Zusammensetzung bekannt ist, führt Wilh. Köhler**) in der Weise aus, dass er das specifische Gewicht ermittelt und aus diesem mit Zugrundelegung der bekannten specifischen Gewichte der Gemengtheile ihre absolute Gewichtsmenge berechnet. Bezüglich der Einzelheiten verweise ich auf die Originalabhandlung.

Ueber die mikroskopische Untersuchung des Eisens. Angeregt durch die Bemerkungen des Oberhütteninspectors Schott zu Ilsenburg über die Nützlichkeit der mikroskopischen Untersuchung des Eisens für den praktischen Giessereibetrieb***) hat A. Martens†) sich eingehender mit diesem Gegenstande beschäftigt.

Die mikroskopische Untersuchung des Eisens kann sich erstrecken auf Beobachtungen an der frischen Bruchfläche oder auf solche an geätzten Schliffen. Die Beobachtungen an der Bruchfläche werden am zweckmässigsten mit geringen Vergrösserungen vorgenommen, weil bei

*) Dingler's polyt. Journ. **227**, 584.

) Berg- und Hüttenmänn. Ztg. **37, 150.

***) Vergl. Eduard Schott, die Kunstgiesserei in Eisen; Braunschweig bei Fr. Vieweg und Sohn 1873, p. 16 ff.

†) Zeitschr. des Vereins deutscher Ingenieure **22**, 11 und 205.

stärkeren Vergrösserungen (abgesehen von der Verminderung der Lichtstärke) die Plasticität der Objecte schon sehr störend wird. Vergrösserungen bis zur 25 fachen linearen geben die klarsten und verständlichsten Bilder und nur Brüche, bei denen die einzelnen Bruchpartikelchen sehr wenig aus der Ebene heraustreten, können allenfalls Vergrösserungen bis zur 50 — 60 fachen linearen vertragen. Immerhin muss man bei der Beobachtung von Objecten, die, wenn auch relativ geringe, Erhabenheiten aufweisen, fast fortwährend die Stellung des Mikroskop-Tubus verändern, um aus den nach und nach entstehenden Bildern sich einen Schluss auf das Ganze bilden zu können. Die Beobachtung erfordert somit eine gewisse Uebung.

Für praktische Zwecke dürfte nach des Verfassers Ansicht die Untersuchung von Schliffflächen*) am besten verwendbar sein. Auch hierbei sind keine zu starken Vergrösserungen anzuwenden. In weitaus den meisten Fällen reicht eine höchstens 200 fache lineare Vergrösserung aus und kann man hierbei noch das auf den Objectträger aufgekittete Schliffobject in eine so schiefe Stellung bringen, dass das von der Schlifffläche reflectirte Licht mehr oder minder voll in das Gesichtsfeld des Instrumentes gelangt. Bei successiver Tubusverstellung erhält man dann nach einander alle Contouren genügend scharf. Bei Anwendung von Canadabalsam und Deckgläsern braucht man allerdings dem Object eine solche schiefe Stellung nicht zu geben. Der Canadabalsam beeinträchtigt aber die Klarheit des Bildes etwas und verändert mit der Zeit das Aussehen des Schliffes.

Die Untersuchungen werden an den frischen oder an den mit verschiedenen Chemikalien behandelten Schliffen angestellt. Als Aetzmittel werden hauptsächlich Salzsäure und Salicylsäure in sehr verdünntem Zustande angewandt. Die Schliffe werden der Einwirkung der Säure $^1/_2$ bis 3 Tage ausgesetzt.

---

*) Zur Herstellung der Schliffe, welche möglichst eben und vollkommen polirt sein sollen, werden nicht gar zu grosse, etwa 5—10 mm im Quadrat haltende, möglichst dünn gefeilte oder geschliffene Blätter mittelst Schellacks auf eine Holzscheibe geklebt und dann mit Smirgel und Wasser auf einer Platte aus hartem Spiegelglase von etwa 250—300 mm Seitenlänge vorgeschliffen. Das Fertigschleifen geschieht auf einer zweiten Glasplatte mit möglichst sorgfältig und fein geschlämmtem Smirgel und Wasser, während das Poliren auf einer dritten Platte mit gut geschlämmtem Wienerkalk oder Zinnasche und Wasser ausgeführt wird.

Der Verfasser hat seine Beobachtungen an Bruchflächen und an Schliffen in der Originalabhandlung, auf die ich in dieser Hinsicht verweisen muss, eingehend beschrieben und durch Abbildungen erläutert.

Bei grauem Roheisen treten namentlich die Graphitausscheidungen hervor; ausserdem kommen die verschiedenen Eisenverbindungen und ausnahmsweise einige fremde Beimengungen z. B. Silicium*) zur Erscheinung. Besonders charakteristische Bilder liefert auch das Spiegeleisen.

Martens ist durch seine bisherigen Untersuchungen zu der Ansicht gelangt, dass die mikroskopische Prüfung des Eisens Aussicht habe sich zu einer für die Praxis durchaus brauchbaren Untersuchungsmethode zu entwickeln.

Zur Aufschliessung des Chromeisensteines bedient sich E. F. Smith**) des Bromes. Das äusserst fein gepulverte Erz wird mit einer grossen Menge von Bromwasser unter Zusatz von einigen Tropfen Brom in Röhren eingeschlossen und mehrere Tage lang auf 130—170^0 erhitzt; es soll dann vollständig zersetzt werden.

Zur Bestimmung des Kohlenstoffes in metallischem Nickel bediente sich William E. Gard***) derselben Methode, welche man bei Eisencarbureten anzuwenden pflegt. Das Nickel wurde mit einer vollkommen neutralen Lösung von Kupferchlorid oder Kupferammoniumchlorid behandelt, der ausgeschiedene Kohlenstoff auf einem Asbestfilter gesammelt und in üblicher Weise weiter behandelt. Kupferchlorid wirkt nur langsam auf Nickel ein, so dass 2 bis 3 Wochen erforderlich sind, um 5 g davon aufzulösen, selbst wenn es im Stahlmörser fein gepulvert worden ist. Kupferammoniumchlorid dagegen ist ein besseres Lösungsmittel; 2 bis 3 Tage sind bei seiner Anwendung hinreichend.

Zur Bestimmung der organischen Stoffe in der Knochenkohle. G. F. Meyer†) zeigt, dass die von Thorn††) vorgeschlagene Bestimmung der organischen Stoffe mittelst Chamaeleonlösung ungenau ist, da die organische Substanz durch die Natronlauge nicht völlig gelöst wird.

*) Vergl. Eggertz, Berg- und Hüttenm. Ztg. 1865, p. 376.

) Americ. Journ. of science and arts [3 ser.] **15, 198. Chem. Centralbl. [3 F.] **9**, 295.

***) Berg- u. Hüttenmänn. Ztg. **37**, 200.

†) Zeitschr. f. d. Rübenzuckerindustrie d. deutschen Reiches **1877**, p. 115 und Dingler's pol. Journ. **225**, 308.

††) Diese Zeitschrift **16**, 502.

Der Verfasser macht weiter darauf aufmerksam, dass die in der Knochenkohle enthaltenen organischen Substanzen viel mehr Sauerstoff zur Oxydation erfordern als die gewöhnlich in den Brunnenwassern vorkommenden.

Dieser letztere Umstand verbietet es natürlich, Bestimmungen der organischen Stoffe in Knochenkohle und in Brunnenwassern mit einander zu vergleichen, gibt im Uebrigen aber keinen Anlass zu Bedenken hinsichtlich der Anwendbarkeit der Titrirung mittelst Chamaeleonlösung für beide Zwecke.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes des Leuchtgases hat Recknagel*) eine Methode angegeben, auf welche hier nur hingewiesen werden kann. Dieselbe gründet sich auf die Anwendung eines besonderen, in der Originalabhandlung beschriebenen und durch Abbildungen erläuterten Apparates.

Directe Bestimmung der Proteïnstoffe in Futtermitteln. Rich. Wagner**) macht Mittheilungen über Versuche, welche er angestellt hat, um eine analytische Methode für den genannten Zweck ausfindig zu machen. Da diese Versuche zur Aufstellung einer Methode bis jetzt noch nicht geführt haben, so kann hier nicht näher darauf eingegangen werden.

Eine Methode die Filtrations- und Absorptionsfähigkeit der verschiedenen Bodenarten für flüssige Düngemittel zu bestimmen, hat A. Lissauer***) angegeben.

Mit Blech- oder Glascylindern, welche 23 cm hoch und 5 cm weit sind, sticht man zwei Proben des zu untersuchenden Bodens aus†) und trocknet dieselben indem man täglich einmal umdreht an einem warmen Orte scharf aus. Es soll dann jede Erdprobe einen Raum von 400 cc

*) Journ. für Gasbel. u. Wasserversorgung 1877 p. 662 und Dingler's pol. Journ. **227**, 82.

) Landwirthschaftl. Versuchsstationen **21, 259.

***) Landwirthschaftl. Versuchsstationen **19**, 11.

†) Der Cylinder steckt dabei fest in einer Hülse von dickem Eisenblech, welche unten zugeschärft und oben durch einen starken Deckel verschliessbar ist, damit man durch einen starken Fusstritt den Cylinder tief genug in das Erdreich eindrücken kann und dasselbe in der natürlichen Lagerung den Cylinder füllend nicht erst durch den Spaten aufgelockert zu werden braucht.

Glascylinder haben den Vortheil, dass man die Erde auch nachher während des Versuchs besser beobachten kann, zerbrechen aber leicht beim Ausstechen des Bodens.

einnehmen und in den Cylindern oben ein Raum von etwa 2,5 cm frei bleiben.*)

Diese Cylinder werden in blecherne Kapseln eingestellt, die unten mit einem Siebboden versehen sind und auf einem Dreifuss bequem aufgestellt werden können.

Bei den Filtrationsversuchen benutzt der Verfasser in Wasser fein zertheilte Stärke etwa 1,5 g auf 300 cc Wasser. Diese Flüssigkeit wird in ununterbrochenem Strahle auf die im Cylinder befindliche Bodenart gegossen. Man erfährt nun:

1) die Filtrationsdauer, wenn man die Zeit feststellt, die zwischen dem Aufgiessen der Flüssigkeit und dem Erscheinen des ersten Tropfens verstreicht;

2) die Capacität des Bodens für Regenwasser, wenn man die Differenz zwischen der abgetropften Wassermenge und dem ursprünglichen Flüssigkeitsvolum feststellt;

3) die Filtrationskraft für suspendirte Stoffe durch Vergleich der filtrirten Flüssigkeit und der ursprünglichen Lösung;

4) die Menge der vom durchgesickerten Wasser und dem Boden aufgenommenen Stoffe durch Bestimmung des spec. Gew. der filtrirten Flüssigkeit.

Bei einem Dünensande betrug die Filtrationsdauer 2,1 Minuten, die Capacität für destillirtes Wasser 108 cc, die suspendirte Stärke war zurückgehalten und die Flüssigkeit hatte Bestandtheile des Bodens gelöst. Lockerer Lehmboden gab 11 Minuten Filtrationsdauer, 125 cc Capacität für destillirtes Wasser, nahm alle Stärke auf und gab nichts an das Wasser ab.

Die Absorptionsfähigkeit eines Bodens bestimmt der Verfasser mit einer wie oben beschrieben entnommenen und hergerichteten Bodenprobe, welche mit der Kapsel in ein Glas gestellt wird. Die zur Bestimmung der Absorptionsfähigkeit angewandte Flüssigkeit ist Harn, dessen spec. Gew. vorher bestimmt wird und welcher in einer Menge von 200 cc aufgegossen wird. Die ablaufende Flüssigkeit wird mit Wasser auf 200 cc gebracht und ihr spec. Gew. ermittelt. Das spec. Gew. des angewandten Urins wird dann mit dem des Filtrates verglichen. Die Differenz gibt eine Zahl, welche vom Verfasser Absorptions-

*) Sollte die Probe schon mehr oder weniger trocken dem Boden entnommen sein, so muss man von unten her so viel entfernen resp. nachfüllen, bis die angegebenen Verhältnisse erreicht sind.

coëfficient genannt wird. Die Bestimmungen des spec. Gew. können mit einem Aräometer oder Urometer ausgeführt werden.

Hinsichtlich weiterer Beispiele und Resultate sowie hinsichtlich der vom Verfasser angestellten Versuche die Absorption von Chlor, Schwefelsäure, Phosphorsäure etc. auf dem Wege der qualitativen Vergleichsreaction zu bestimmen, muss auf die Originalabhandlung verwiesen werden.

Ueber das Absorptionsvermögen der Ackererde hat J. M. van Bemmelen*) eine sehr ausführliche Abhandlung veröffentlicht, auf welche hier nur aufmerksam gemacht werden kann.

---

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

C. Neubauer.

Ueber die Harnstoffbestimmung mit Hülfe von unterbromigsaurem Natron.**) G. Hüfner***) hat gefunden, dass die Grösse des jedesmaligen Deficits, mit welchem die Bestimmung des Harnstoffs mit unterbromigsaurem Natron verbunden ist, bedingt wird durch die Concentration der Harnstofflösung. Je concentrirter die letztere, um so grösser der jedesmalige Verlust, und zwar ist dieses Deficit der Zunahme der Concentration ungefähr proportional. Gestützt auf diese Beobachtung der Proportionalität zwischen Concentration der Lösung und Grösse des Deficits suchte Hüfner experimentell festzustellen, wie viel überhaupt im Mittel eine nach Knop's Vorschrift bereitete, noch ungebrauchte Lauge aus einer bekannten Harnstoffmenge Stickgas auszutreiben vermag.

Es ist klar, dass, wenn sich in allen Einzelfällen einer darauf gerichteten Versuchsreihe immer wieder derselbe, nur innerhalb engerer Grenzen schwankende Werth ergibt, dieser Werth als Constante benutzt und ein für alle Male in die Formel, die zur Berechnung des Harnstoffgewichts aus dem gefundenen Stickgasvolumen dient, aufgenommen werden kann.

In den folgenden Tabellen sind alle einzelnen Resultate zusammengestellt, die theils von Hüfner selbst, theils von zweien seiner Schüler, den Herren Haidlen und Schwarzenhölzer erhalten wurden.

---

*) Landwirthschaftl. Versuchsstationen **21**, 135.

) Diese Zeitschrift **10, 486.

***) Zeitschrift für physiolog. Chemie **1**, 350. Vom Verf. eingeschickt.

Die benutzte Harnstofflösung war immer dieselbe; sie war einprocentig; aber die Apparate waren verschieden und damit variirten namentlich, wenn auch nur innerhalb enger Grenzen, die angewandten Volumina der Lösung.

In den nachfolgenden drei Tabellen bedeutet a das Volumen der Harnstofflösung in Cubikcentimetern, v das daraus entwickelte Gasvolumen, reducirt auf 0° und 760 mm Quecksilber Druck, und V dasjenige, nach dem jedesmaligen Mittelwerthe einer Versuchsreihe berechnete Gasvolumen, welches ein Gramm Harnstoff unter den gleichen Bedingungen verlieren müsste. In Columne fünf bedeuten die Zeichen Hn, Hr, Sr die Namen der drei Beobachter. Ferner finden sich in Columne sechs die einzelnen Differenzen vom Mittel und in der folgenden Columne die Quadrate dieser Differenzen.

I. Versuchsreihe.

Versuchsnummer.	a	v	V	Beob.	δ	δ^2	Bemerkungen.
1.	4,893	17,47	354,55	Hn.	+ 0,122	0,014884	Die Gasmessungen wurden bei gleichmässiger Sommertemperatur ausgeführt.
2.	—	17,40			+ 0,052	0,002704	
3.	—	17,20			— 0,148	0,021904	
4.	—	17,49			+ 0,142	0,020164	
5.	—	17,20			— 0,148	0,021904	
6.	—	17,34			— 0,008	0,000064	
7.	—	17,34			— 0,008	0,000064	
8.	—	17,32			— 0,028	0,000784	
9.	—	17,32			— 0,028	0,000784	
10.	—	17,40			+ 0,052	0,002704	

Mittel = 17,348 $\Sigma\,\delta^2 = 0,085960$

mittlerer Fehler der Einzelbestimmung $= \sqrt{\frac{\Sigma\,\delta^2}{9}}$

$= \pm$ 0,09772 cc $= \pm$ 0,282 mg Harnstoff;

wahrscheinlicher Fehler der Einzelbestimmung

$= \pm$ 0,06515 cc $= \pm$ 0,188 mg Harnstoff;

wahrscheinlicher Fehler von V $= \pm$ 0,4810 cc.

II. Versuchsreihe.

Versuchsnummer.	a	v	V	Beob.	δ	δ²	Bemerkungen.
11.	4,927	17,26	354,47	Hr.	+ 0,15	0,0225	Geheiztes Zimmer.
12.	—	16,97			— 0,14	0,0196	
13.	—	16,93			— 0,18	0,0324	
14.	—	16,95			— 0,16	0,0256	
15.	—	17,01			— 0,10	0,0100	
16.	—	17,02			— 0,09	0,0081	
17.	—	17,44			+ 0,33	0,1089	
18.	—	17,20			— 0,09	0,0081	
19.	—	17,13			— 0,02	0,0004	
20.	—	17,10			— 0,01	0,0001	
21.	—	17,09			— 0,02	0,0004	
22.	—	17,42			+ 0,31	0,0961	
23.	—	17,13			+ 0,02	0,0004	
24.	—	17,30			+ 0,19	0,0361	
25.	—	17,03		Sr.	— 0,08	0,0064	Gleichmässig kühler Raum.
26.	—	17,07			— 0,04	0,0016	
27.	—	16,98			— 0,13	0,0169	

Mittel = 17,11 $\Sigma\,\delta^2 = 0{,}3936$.

mittlerer Fehler der Einzelbestimmung = ± 0,1568 cc
= ± 0,452 mg Harnstoff;
wahrsch. Fehler der Einzelbestimmung = ± 0,1046 cc
= ± 0,301 mg Harnstoff;
wahrsch. Fehler von V = ± 0,524 cc.

III. Versuchsreihe.

Versuchsnummer.	a	v	V	Beob.	δ	δ²	Bemerkungen.
28.	4,968	17,60	353,97	Sr.	+ 0,01	0,0001	Messungen in gleichmässig kühlem Raume ausgeführt.
29.	—	17,64			+ 0,05	0,0025	
30.	—	17,60			+ 0,01	0,0001	
31.	—	17,50			0,09	0,0081	

Mittel = 17,59 $\Sigma\,\delta^2 = 0{,}0108$

mittlerer Fehler der Einzelbestimmung = ± 0,06 cc
= ± 0,17 mg Harnstoff;
wahrsch. Fehler der Einzelbestimmung = ± 0,04 cc
= ± 0,11 mg Harnstoff;
wahrsch. Fehler von V = ± 0,401 cc.

Das Mittel aus den drei so erhaltenen Zahlen: 354,55; 354,47 und 353,97, würde demnach = 354,33 sein, behaftet mit dem wahrscheinlichen Fehler $\pm$ 0,30, und dieses wäre somit ein Werth, der fortan als Constante in der Harnstoffbestimmungsformel benutzt werden könnte.

Wie sich sowohl aus den in der letzten Columne der einzelnen Tabellen beigefügten Bemerkungen, als auch aus der verschiedenen Grösse der mittleren Fehler der Einzelbestimmungen und der drei Resultate ergibt, kommt nun zwar eben diesen drei Resultaten ein verschiedenes »Gewicht« zu. Zwei der Versuchsreihen, die erste und die dritte, wurden bei gleichmässiger Temperatur, die dritte aber absichtlich in einem geheizten Zimmer ausgeführt, wo grössere Schwankungen der Temperatur und namentlich Differenzen zwischen der Temperatur der Luft und derjenigen des Wassers, in welches das Messrohr gesenkt ward, unvermeidlich waren. Allein, auch wenn man zur genauen Ermittelung der fraglichen Constante aus den drei Resultaten ein von Gauss angegebenes Verfahren benutzt, welches auf das verschiedene »Gewicht« der drei gefundenen Werthe gebührende Rücksicht nimmt, erhält man doch den von dem obigen nur wenig abweichenden Werth 354,28 mit dem wahrscheinlichen Fehler $\pm$ 0,27.*)

Die zur Berechnung der vorhandenen Harnstoffmenge h aus dem gefundenen, über Wasser abgelesenen Stickgasvolumen v dienende Formel darf demnach künftig jedenfalls lauten:

$$h = \frac{v\,(b - b')}{760 \,.\, (1 + 0{,}00366\,t)} \cdot \frac{1}{354{,}3};$$

*) Die dem Verf. von dem Professor der Mathematik Dr. Gundelfinger mitgetheilte betreffende Formel lautet, wenn man mit x den wahrscheinlichsten Werth der fraglichen Grösse bezeichnet, wie folgt:

$$x = \frac{\frac{A_1}{r_1^2} + \frac{A_2}{r_2^2} + \frac{A_3}{r_3^2} + \cdots}{\frac{1}{r_1^2} + \frac{1}{r_2^2} + \frac{1}{r_3^2} + \cdots}$$

Darin bedeuten A_1, A_2, A_3 die drei verschiedenen Resultate r_1, r_2, r_3 die bezüglichen wahrscheinlichen Fehler. — Der wahrscheinliche Fehler von x selbst ist =

$$\frac{1}{\sqrt{\frac{1}{r_1^2} + \frac{1}{r_2^2} + \frac{1}{r_3^2}}}.$$

worin b' die Tension des Wasserdampfs beim beobachteten Temperaturgrade bedeutet.

Aus der obigen Zusammenstellung der analytischen Resultate ist nun noch weiter ersichtlich, 1) dass kleine Schwankungen in der Menge der angewandten Harnstofflösung ohne wesentlichen und jedenfalls ohne gesetzmässigen Einfluss auf die gesuchte Constante sind, und 2) dass auch die mittleren, bez. wahrscheinlichen procentischen Fehler der Einzelbestimmung einer jeden Reihe äusserst geringe sind.

Der mittlere procentische Fehler der Einzelbestimmung beträgt nämlich in

Versuchsreihe I	± 0,58
« II	± 0,94
« III	± 0,34,

er macht also selbst bei der unter den ungünstigsten Bedingungen ausgeführten Versuchsreihe II nicht einmal ein Procent aus.

Schleich*) hat bereits ausführlich gezeigt, dass die Menge Stickgas, welche von der täglichen Summe der anderen mit unserem Reagens Stickstoff ausgebenden Harnbestandtheile geliefert werden kann, durchschnittlich etwa 0,41 Grammen Harnstoff entsprechen würde. Nimmt man nun die täglich ausgeschiedene Harnstoffmenge mit Schleich in runder Summe zu 40 Grammen an, so sieht man, dass der von jener Seite drohende Fehler das aus einer Einzelbestimmung berechnete Resultat auch dann nur wenig alteriren würde, wenn zufällig der Fehler jener Einzelbestimmung positiv ausgefallen wäre; wogegen er im entgegengesetzten Falle sogar ziemlich genau durch denselben compensirt werden müsste.

Zum Schlusse einige nützliche Regeln für den Gebrauch des Apparats.

1) Für die Füllung des kleinen Harnbehälters ist es räthlich, sich eines langen, spitz ausgezogenen Trichters zu bedienen, der bis in die Hahnbohrung hineinragt. Nach beendigter Füllung wird der Hahn, dessen Bohrung gleichfalls zu füllen ist, geschlossen und ein etwaiger geringer Ueberschuss der Lösung aus dem weiteren Gefässe herausgespült.

2) Die Lösung sei womöglich nur einprocentig. Ein vorläufig angestellter Versuch wird sogleich lehren, ob ein Harn unverdünnt zu gebrauchen ist.

*) Journ. f. prakt. Chemie [N. F.] 10, 263, 264.

3) Vor jedem neuen Versuche muss der Harnbehälter sehr sorgfältig (am raschesten mit Aether-Alkohol) getrocknet werden, da ein Rest von nur einem Zehntelcubikcentimeter Flüssigkeit bei Anwendung einer einprocentigen Lösung schon einen Verlust von einem Milligramm Harnstoff veranlassen kann.

4) Der Hahn muss, damit er leicht beweglich bleibe, sehr häufig gefettet werden.

Ueber die Eigenschaften des Harns nach innerlichem Gebrauch von Rheum und Santonin. Nach Untersuchungen von J. Munk*) hat der Urin beim innerlichen Gebrauch von Rheum und Santonin in beiden Fällen eine grünliche Färbung, die durch Alkalien in roth übergeht. Eine Unterscheidung ist trotzdem möglich:

1. Kohlensaure Alkalien erzeugen im Rheumharn sofort Rothfärbung, im Santoninharn nur langsam und allmählich.

2. Die Färbung des Rheumharns durch Alkalien ist beständig, die des Santoninharns verschwindet in 24—48 Stunden. (Nur wenn Aetznatron angewendet war, hält sich die Färbung etwas länger.)

3. Der durch Alkalien roth gefärbte Rheumharn wird durch Digeriren mit Zinkstaub, also durch ein reducirendes Mittel, entfärbt, der Santoninharn nicht.

4. Fällt man den Rheumharn mit Barytwasser oder Kalkmilch im Ueberschuss und filtrirt, so haftet die rothe Farbe am Niederschlag, das Filtrat erscheint ungefärbt. Umgekehrt bleibt beim Santoninharn das Pigment in Lösung, man erhält einen ungefärbten Niederschlag und ein rothgefärbtes Filtrat. Es wäre demnach sogar möglich, die gleichzeitige Einführung von Rheum und Santonin aus dem Verhalten des Harns zu erkennen.

Aceton im Harn der Diabetiker (Acetonurie). Zur Abscheidung des Acetons aus dem Urin der Diabetiker unterwarf W. Markownikoff**) den in 24 Stunden gesammelten, mit Weinsäure angesäuerten Harn einer systematischen Destillation von $^1/_2$ bis $^1/_3$ des anfänglichen Volums. Nach den drei ersten Fractionen wurde bei den drei darauffolgenden Glaubersalz zugesetzt und schliesslich die Flüssigkeit mit geglühter Pottasche behandelt. Auf diese Weise wird ein Aceton erhalten, welches geringe Mengen einer flüchtigen, neutralen, stark nach verfaultem Pferde-

*) Centralblatt f. d. med. Wissenschaften 1878 p. 411.

) Annalen der Chemie **182, 362.

mist riechenden Substanz enthält. Durch Destillation aus dem Wasserbade befreit man das Aceton fast vollkommen von diesem Geruch, aber es bleiben in demselben noch andere Beimengungen, die von alkoholischer Natur sind. Man trennt sie durch längeres Stehenlassen mit geschmolzenem Chlorcalcium und darauffolgendes Destilliren aus dem Wasserbade. Zersetzt man darauf die Chlorcalciumverbindung mit Wasser, so wird eine alkoholische Flüssigkeit erhalten, die der Verf. gewöhnlich in das Jodür verwandelte. Der grösste Theil des letzteren hatte den Siedepunkt des Aethyljodürs.

Die Acetonmenge war in zwei Fällen eine sehr verschiedene. Aus 73 l Harn eines 16jährigen Knaben, bei welchem man ausser den Symptomen des gewöhnlichen Diabetes noch Melancholie und das Aushauchen eines an Chloroform erinnernden Geruchs wahrnahm, wurden 33 g trockenes, alkoholhaltiges Aceton erhalten. — 82 l Urin eines jungen Mädchens ergaben dagegen nicht mehr als 5 g. Der Alkoholgehalt ist ein sehr geringer. Im ersten Fall wurden etwa 3 g roher Alkohol, im letzteren aber so wenig davon erhalten, dass er kaum hinreichte zur Siedepunktsbestimmung seines Jodürs. Da ein Theil des Jodürs über 72° siedete, so ist es möglich, dass gleichzeitig mit dem Aethylalkohol auch Propyl- und Butylalkohol erhalten werden.

Rupstein*) ist bekanntlich der Meinung, dass das Aceton und der Alkohol sich nicht im Harne als solche vorfinden, sondern als Aethyldiacetsäure, welche bei der Destillation des Urins in Aceton und Alkohol zerfalle. In diesem Falle müsste die Alkoholmenge dem Aceton aequivalent sein, d. h. sie müssten im Urin in dem Verhältnisse von 5 : 6 auftreten. In dem erstbeschriebenen Falle hätte man hiernach etwa 20 g Alkohol erhalten müssen. Der Verf. ist vielmehr der Ansicht, dass sowohl Aceton wie auch der Alkohol hier als Producte einer besonderen Gährung der Glycose auftreten, und dass diese Gährung in dem Organismus in Folge der Bildung eines besonderen Acetonfermentes stattfindet.

Nachweis von Gallenfarbstoffen im Harn. Zum Nachweis selbst sehr geringer Mengen von Gallenfarbstoffen versetzt R. Ultymann**) 10 cc des fraglichen Urins mit 3—4 cc einer Lösung von 1 Th. Aetzkali in 3 Th. Wasser uud säuert sodann mit reiner Salzsäure an. Bei Gegenwart von Gallenpigment soll die Mischung sich schön smaragdgrün färben.

*) Diese Zeitschrift 14, 418.

**) Centralbl. f. d. med. Wissenschaften 1877 p. 831.

Ueber die Ausscheidung von Eiweiss im Harn des gesunden Menschen. W. Leube*) untersuchte den Urin eines Bataillons Soldaten nach folgendem Verfahren auf Albumin: Der frisch gelassene Harn wurde filtrirt, eine Probe davon im Reagensglase zum Sieden erhitzt, mit Salpetersäure versetzt, nochmals aufgekocht und mit einer anderen nicht gekochten Probe desselben Urins zum Vergleich gegen eine schwarze Fläche gehalten. Zeigte sich dabei eine Trübung in dem gekochten Urin, so wurde die zu Gebote stehende Harnmenge etwas eingedampft, mit ein Paar Tropfen Essigsäure versetzt und der Niederschlag absitzen gelassen. Die überstehende Flüssigkeit wurde hierauf abgegossen und durch Wasser ersetzt. Diese Operation wurde so lange wiederholt, bis das über dem Niederschlag stehende Wasser möglichst farblos blieb. In einzelnen Proben wurde ausserdem Flüssigkeit und Niederschlag erst neutralisirt und der letztere auf dem Filter heiss ausgewaschen. Eine Probe des ausgewaschenen Niederschlags wurde nun mit dem Millon'schen Reagens geprüft, eine andere mit Kalilauge gekocht und die erkaltete Lösung mit ein Paar Tropfen einer verdünnten Lösung von Kupfervitriol versetzt. Ergab sich bei diesen Proben ein positives Resultat — Purpurfärbung bei der Millon'schen Reaction, Violettfärbung — die freilich häufig nur schwach angedeutet, zuweilen aber intensiv rothviolett war, — bei der Kalikupferprobe, so wurde der Urin als albuminhaltig angesehen.

Procentisch ausgedrückt stellt sich nach Leube's Untersuchungen die Häufigkeit der Albuminurie bei Gesunden folgendermaassen:

1. Der Morgenurin war eiweisshaltig bei 5 Soldaten von 119 d. h. bei . . . . 4,2 %.
2. Der Mittagurin war eiweisshaltig bei 19 Soldaten von 119 d. h. bei . . . . 16 %.
3. Der Mittagurin allein (Morgenurin eiweissfrei) war eiweisshaltig bei 14 Soldaten von 119 d. h. bei . . . 11,8 %.
4. Mittag- und Morgenurin gleichmässig eiweisshaltig bei 5 Soldaten von 119 d. h. bei . . . . 4,2 %.

In zwei Fällen, in denen die Trübung eine ausgesprochene war, übrigens nicht die stärkste, ergab die quantitative Bestimmung 0,068 und 0,037 % aschefreies Albumin.

Leube gelangte durch seine Untersuchungen zu folgenden Resultaten:

*) Virchow's Archiv 72, 145.

1. Die Ausscheidung von Eiweiss im Urin ist nicht, wie bisher angenommen wurde, immer eine pathologische Erscheinung, sondern gehört bei gewissen Menschen zur Norm.

2. Im Ganzen war der Eiweissgehalt des Harns bei allen Gesunden, bei welchen ein solcher nachgewiesen werden konnte, ein unbedeutender, 0,1 % sicher nicht überschreitender.

3. In weitaus der Mehrzahl der Fälle ist der Urin der Gesunden eiweissfrei; in seltenen Fällen tritt bei sonst vollständig normalem Verhalten des Körpers eine ganz geringgradige, aber unzweifelhafte Albuminurie auf, welche verhältnissmässig häufig sich einstellt, wenn körperliche Anstrengungen der Urinabscheidung vorangehen.

Zur Bestimmung des Albumins im Urin. Ch. Tanret*) empfiehlt zum genannten Zweck eine Lösung von Jodkalium-Quecksilberjodid von folgender Zusammensetzung: Jodkalium 3,32 g, Quecksilberchlorid 1,35 g und 20 cc Essigsäure werden zu 60 cc mit Wasser gelöst. Das Ansäuern des Harns ist nothwendig, weil ohne Säure auch normale Urine einen Niederschlag mit dem Reagens geben. Tanret betont namentlich die grosse Empfindlichkeit dieser Reaction, den Eintritt derselben ohne Erwärmen und die Unlöslichkeit des Niederschlags im Ueberschuss des Fällungsmittels. Irrthümer können entstehen durch Gegenwart von Harnsäure, von Alkaloiden und Mucin; in allen diesen Fällen entstehen auch ohne Anwesenheit von Albumin Niederschläge. Harnsäurereiche Urine verdünnt man daher zweckmässig vorher; der durch Alkaloide bewirkte Niederschlag löst sich bei Alkoholzusatz; der Mucinniederschlag entsteht allmählich, in der Form halbdurchsichtiger Wölkchen, während der Albuminniederschlag compacte Flocken darstellt. Der Verf. verwendet diese Reaction auch zur quantitativen Bestimmung. Hierzu dient eine Lösung von 3,22 g Jodkalium und 1,35 g Quecksilberchlorid in 100 cc Wasser. Man setzt demselben tropfenweise zu eine Mischung von 10 cc Urin und 2 cc Essigsäure und prüft die Flüssigkeit, sobald der Niederschlag bleibend wird, von Zeit zu Zeit, indem man einen Tropfen derselben auf einer Porzellanplatte mit einem Tropfen einer 1procentigen Quecksilberchloridlösung zusammenbringt. Sobald man einen gelblichen Niederschlag erhält, ist die Umsetzung beendet. Von der verbrauchten Tropfenzahl zieht man 3 ab; die übrigbleibende Tropfenzahl gibt den Gehalt des Harns an Eiweiss für je 1 Liter in halben Grammen an.

*) Centralblatt f. d. med. Wissensch. 1877 p. 493.

Quecksilbernachweis im Harn mittelst Messingwolle. Die in dieser Zeitschrift **17**, 395 beschriebene Methode von Ludwig zum Nachweis des Quecksilbers in thierischen Substanzen, leidet an zwei Klippen, auf welche Ludwig selbst aufmerksam macht. P. Fürbringer*) hat sich bei wiederholter experimenteller Prüfung dieser Methode überzeugt, dass die grösste Gefahr derselben die Condensation von Wasserdampf in dem kugelförmigen Abschnitte zwischen Verbrennungsrohr und Capillare ist. Wird dieser Wasserdampf nicht als solcher vom Luftstrom fortgeführt, was bei einem irgend erheblichen Quantum in der Regel nicht gelingt, so ist, selbst bei einer Weite des Capillarlumens bis zu 0,15 cm, beim Versuch das Quecksilber aus der Kugel durch Erhitzen dieser zu evacuiren, fast stets die unausbleibliche Folge, dass eine mehr oder weniger beträchtliche Quote, ja selbst die ganze Menge des Metalldampfes mit dem ausfahrenden Wasser aus dem Apparat fortgerissen wird.

Es wird sich fragen, was in letzter Instanz für diesen Vorgang verantwortlich gemacht werden muss, und ob sich diese Unzukömmlichkeit vielleicht in den früheren Phasen des Versuchs vermeiden lässt.

Selbst nach vollständigem Trocknen des Amalgams können relativ reichliche Wassermengen überdestilliren, Beweis, dass die Quelle derselben nicht in der dem Metallpulver anhaftenden Feuchtigkeit gesucht werden darf. Vielmehr sind es die theerartigen Producte, welche durch Verbrennung der vom Metallstaub aus dem Harn mitgerissenen organischen Körper sich entwickeln und beim Contact mit dem glühenden Kupferoxyd u. a. Wasser als Spaltungsproduct liefern. Ob diese Körper aber in zu reichlicher oder unschädlicher Menge mitgefällt werden, hängt von der Beschaffenheit des Harnes, insbesondere von der Concentration desselben ab**).

Ein zweiter Uebelstand, der bei Anwendung von Zinkstaub mitunter sehr störend empfunden wird und die richtige Deutung des Resultats vereiteln kann, beruht, worauf übrigens der Autor selbst eigens aufmerksam macht, auf der Ablagerung von Zinkoxyd auf der Innenseite der Capillare. Es ist selbst bei vorsichtigster Regulation der Flamme

*) Berliner Klin. Wochenschrift 1878 Nr. 23. Vom Verf. eingeschickt.

**) Verf. ist aber auch auf specifisch leichte Harne gestossen, bei deren Verarbeitung es factisch unmöglich war, zu vermeiden, dass die überdestillirenden Wassermengen in der Capillare derart ihr Unwesen trieben, dass jede Spur von Quecksilber schleunigst den Apparat verliess.

nicht immer zu verhüten, dass diese Beschläge die Quecksilberanflüge völlig überlagern und deren Erkennung als Jodid unmöglich machen.

Die beiden Fragen also:

1) Lässt sich ein Amalgam herstellen, das beim Erhitzen im Verbrennungsrohre keine störenden Mengen theerartiger Verbindungen resp. Wasser liefert?

2) Lässt sich die Verunreinigung und Ueberlagerung des überdestillirten Quecksilberanflugs mit Metalloxydbeschlägen vermeiden? mussten auf dem Wege des Experimentes zu lösen gesucht werden.

Nach vielfachen Versuchen hat Fürbringer sich überzeugt, dass zur Abscheidung des Quecksilbers s. g. Messingwolle das geeignetste Material bildet.*)

Man vermag mit diesem handlichen Material**) auf die denkbar einfachste Weise unter Ersparung von Trichter, Filter und Trockenapparat zu arbeiten.

Das Verfahren ist nun folgendes:

In 500 bis 1000 cc des fraglichen, mit irgend einer Mineral- oder stärkeren Pflanzensäure***) versetzten und auf 60 bis 80° C. im Becherglase erwärmten Harns †) wird $^1/_4$ bis $^1/_2$ g möglichst aufgefaserter Messingwolle eingetragen und 5—10 Minuten unter öfterem Umrühren mit demselben in Contact gelassen. Der Harn wird hierauf einfach abgegossen, durch heisses Wasser behufs Waschen des amalgamirten Metalls ersetzt, die gewaschene Wolle mit der Pincette aus dem Glase gehoben, durch Schwenken von den anhaftenden Wassertropfen befreit, mit absolutem Alkohol und endlich mit Aether gewaschen. Hierdurch werden 2 Vortheile erreicht, einmal Befreiung des Amalgams von solchen

---

*) Papierhändler J. Wettstein Nachfolger (Heidelberg Hauptstrasse 161) hält solche Messingwolle, die besonders zum Verzieren der Weihnachtsbäume verwandt wird, vorräthig und gibt das Viertelpfund (zu circa 300 Analysen ausreichend) für den Preis von circa 2 M. ab.

**) Dasselbe stellt ein Gewirr von bandartigen, 10—100 cm langen Messingfäden dar, die bei einer Breite von durchschnittlich 0,05 cm so dünn ausgewalzt sind, dass auf das Gramm eine Länge von 12 bis 15 Metern kommt.

***) Verf. pflegt mit höchstens 5 $^0/_{00}$ Schwefel-, Salz- oder Essigsäure anzusäuren. Die Amalgamirung erfolgt auch bei Gegenwart der normalen Harnphosphorsäure, ja sogar in neutralen und alkalischen Harnen, aber viel langsamer als bei Gegenwart stark leitender Säuren.

†) Derselbe bedarf keiner weiteren Vorbereitung: weder Trübung noch Zersetzung, noch Eiweiss- oder Zuckergehalt stört. Nur stark schleim- und eiterhaltig faulende Harne eignen sich schlecht zur directen Verarbeitung.

mitgefällten organischen Verbindungen, welche in Alkohol und Aether, aber nicht in Wasser löslich sind, und dann fast augenblickliches Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur. Hat man nur dafür Sorge getragen, dass sämmtliche Fäden in Alkohol und Aether untergetaucht waren, so genügt ein kurzes Schwenken des aus dem Aetherbade gehobenen Metalls zum völligen Abdunsten des Aethers. Die letzte Spur von Feuchtigkeit kann man ausserdem durch Einwickeln der Wolle in Fliesspapier und Klopfen, Drücken etc. entfernen. Das trockene Präparat wird hierauf mit dem Finger zu einer Kugel, oder Spindel zusammengerollt und in das Destillationsrohr eingeschoben. Die genannten Manipulationen vollziehen sich selbst für den Anfänger in durchaus geläufiger Weise binnen einiger Minuten.

Die Destillationsröhren werden höchst einfach aus dünnem Verbrennungsrohre construirt. Verf. benutzt solche, von 0,6 bis 0,8 cm innerem Durchmesser, bringt es in einer Entfernung von ca. 12 cm vom offenen Ende in die Flamme einer Gebläselampe und zieht es daselbst capillar aus. Die Capillare, deren dünnster Lichtungsdurchmesser mindestens 0,1 cm betragen muss, *) wird ungefähr in einer Länge von ca. 5 cm abgebrochen, **) die Metallwolle eingeschoben und das Verbrennungsrohr nochmals hinter derselben (etwa bei x der Fig. 48) in gleicher Weise capillar ausgezogen. ***) Auf diese Weise erhält man ein spindelförmiges Destillationsrohr von ca. 15 cm Gesammtlänge, dessen mittlerer ca. 4 cm langer Abschnitt das amalgamirte Metall einschliesst. Letzteres liegt vom Beginn der Capillaren beiderseits mindestens 1 cm entfernt der Innenwand des Rohres fest an. Die Capillaren bilden die bequemsten Handhaben beim Erhitzen des Mitteltheils, das am besten über einer ruhigen, breiten Bunsen'schen Flamme vorgenommen wird. Dasselbe darf niemals über die eben beginnende dunkle Rothgluth der Metalleinlage gesteigert wer-

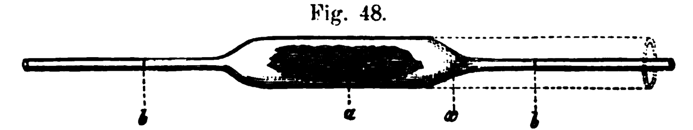
*) Die Herstellung solcher Capillaren gelingt bei einiger Uebung leicht. Man beginne erst mit dem Zug im Augenblick, wo man das glühende Rohr aus der Flamme hebt und verstärke ihn sehr schnell.

**) Indem man dies längs des ganzen Verbrennungsrohres in einer Entfernung von ca. 20 cm zu 20 cm wiederholt und die erhaltenen Spindeln in der Mitte durchschneidet, erhält man in kürzester Zeit einen grösseren Vorrath von Destillationsröhren zur Chargirung mit der amalgamirten Metallwolle fertig.

***) Man wähle hier die Flamme möglichst schmal, damit das diesseitige Ende der Metallwolle nicht ins Glühen gerathe und Oxyd liefere. Geringere Erhitzung schadet nicht, da etwa überdestillirendes Quecksilber den Apparat nicht verlassen kann.

den. Je genauer man die Flammenwirkung begrenzt durch unverrückt gleichmässiges Rotiren des Destillationsrohres in derselben, um so schärfere Ringe bildet das in die Capillaren überdestillirende Quecksilber an

Fig. 48.



Destillationsrohr. Die punktirten Linien zeigen die Contouren des Verbrennungsrohres unmittelbar nach dem Einschieben der Metallwolle (a) an. b b Quecksilber nach dem Erhitzen.

der Innenwand derselben. Neben den Quecksilberringen, die oft haarscharfe, kaum mit der Lupe zu erkennende Anflüge vorstellen, destillirt meist etwas Zinkoxyd über, das indess, und hierauf kommt es an, vermöge der geringeren Flüchtigkeit sich diesseits des Quecksilberringes zu Ringbeschlägen condensirt und sich bei Einhaltung der genannten Cautelen niemals über den ersteren lagert. Theerartige Producte fehlen in der Regel ganz,*) wenn das Amalgam wie erwähnt gewaschen und völlig getrocknet wurde. Nur bei Verarbeitung sehr concentrirter Harne destilliren sie bisweilen, zum Theil in Form von Wasserdampf**) mit über, jedoch nie in einer solchen Menge, dass sie den Versuch scheitern lassen, da sie niemals das Capillarlumen ausfüllen, sondern höchstens in Form kleinster Tröpfchen am Glase haften, die zudem meist durch die Hitze abdampfen.

Der einmal gebildete Quecksilberring bedarf keines weiteren Transportes, sondern wird an Ort und Stelle in Jodid verwandelt. Zu diesem Behuf kann man zwei Wege einschlagen: entweder man schöpft unmittelbar nach dem Erhitzen einige wenige Körnchen reinen Jods durch die Capillaren***) in den Uebergangstheil zum Mittelstück (aber nicht bis zum Metall selbst), †) woselbst sie verdampfen und sehr bald sich

*) Die Menge der von der Messingwolle mitgefällten Verbindungen ist überhaupt verschwindend klein gegenüber der von dem Zinkstaub aufgenommenen Quote, der einem schweren Niederschlag ähnlich diese mit sich niederreisst.

**) In Folge des Contacts mit den erhitzten Messingfäden, die glühendem Kupferoxyd ähnlich wirken.

***) Die man zweckmässig durch Abbrechen der Enden etwas verkürzt.

†) Das in erhitztem Zustande durch den Contact mit freiem Jod sehr voluminöse gelbbraune Verbindungen von ähnlicher Flüchtigkeit wie das Quecksilber-Jodid liefert.

mit dem Quecksilber verbinden, oder, was sicherer, man lässt erkalten, bringt einige Körnchen Jods in die Gegend des Quecksilberringes (die jenseits der deutlichsten Zinkoxydringe zu vermuthen) und erwärmt dort über kleinster Flamme.*)

In beiden Fällen verbindet sich auch das Jod mit den Oxydbeschlägen des Messings und je nach dem Grade des Einwirkens entsteht eine reich nuancirte Farbenscala der Beschläge vom hellen Gelbbraun bis zum gesättigten Braunroth.**) Erscheinen neben diesen Ringen nicht die charakteristischen rothen des Quecksilberjodids resp. die gelben des Jodürs, die sich durch Zuführung von etwas Joddampf in die ersteren rothen verwandeln, so darf das Resultat als positiv nicht beurtheilt werden.***) Die einmal gebildeten rothen Jodidringe halten sich Monate und Jahre lang unverändert, während die übrigen Beschläge z. Th. mit der Zeit schwinden, weshalb die Destillationsröhren in toto durch die Aufbewahrung als Demonstrationsobjecte eher gewinnen.

Verf. hat bis zur Zeit mehrere Hunderte von Harnanalysen auf die beschriebene Art ausgeführt, deren Resultat seiner Zeit mitgetheilt werden soll.

Bezüglich der Empfindlichkeit dieser Methode fasst Fürbringer seine Erfahrungen dahin zusammen, dass es ihm nicht möglich gewesen,

---

*) Am besten kleineren Weingeistflämmchen. Gasflammen deckt man zweckmässig mit Drahtnetzkappe, um sie möglichst einschrauben zu können. Niemals darf das Glas in die Flamme gehalten werden. Es gilt vor allem. einen Wärmegrad zu erhalten, der Jod, aber nicht Quecksilberjodid verdampft. Bei starkem Erhitzen wird nicht nur der Jodquecksilberring in statu nascendi zerstört, sondern es kommt auch zum Transport der Zinkoxydbeschläge, deren Dampf sich jenem der Jodverbindung beimischen und somit das Resultat der Versuche vereiteln kann. Man befolge in solchen Fällen von Zerstreuung des Jodquecksilbers den Rath Ludwigs und ziehe die Capillaren langsam durch die Flamme, derart, dass sich ein neuer Ring jenseits des ursprünglichen concentriren kann.

**) Bei erheblicherem Ueberschuss von Jod, vor dem ganz besonders zu warnen, ausserdem die voluminösen schwarzblauen Beschläge des freien Jodmetalles.

***) Das sicherste Erkennungsmittel bleibt immer die Farbe der Ringe. Ihre Löslichkeit in Jodkaliumlösung, die Configuration der Krystalle, falls solche, was selten der Fall, wohl ausgebildet, ist weniger maassgebend. Man lernt übrigens sehr bald die „echten“ Ringe von den Pseudobeschlägen unterscheiden, selbst bei haarfeiner Breite. Matt schwarze Grundlage und helles auffallendes Licht erleichtert ganz besonders ihre Entdeckung.

gegenüber der Schärfe der Ludwig'schen Methode eine Differenz zu constatiren. *)

V. Aequivalentgewichte der Elemente.

Von

H. Fresenius.

Das Aequivalentgewicht des Antimons hat Josiah P. Cooke jun. **) auf's Neue bestimmt und zwar mit einem ausserordentlichen Aufwand von Zeit und Mühe. In der ersten Reihe seiner Versuche bestimmte er das Gewicht des Schwefelantimons $Sb\,S_3$, welches von einer gewogenen Menge reinen Antimons erhalten wurde. Das Aequivalentgewicht des Schwefels wurde $= 16$ angenommen. Das Schwefelantimon $Sb\,S_3$ wurde nach dem Trocknen bei 180° C. in der rothen und bei den meisten Versuchen auch nach dem Trocknen bei 210° C. in der grauen Modification gewogen. Als Mittel von dreizehn Versuchen, bei denen das Schwefelantimon bei 180° C. getrocknet worden war, erhielt der Verfasser die Zahl 119,994 und als Mittel aus elf Versuchen, bei denen das Schwefelantimon bei 210° C. getrocknet worden war, die Zahl 120,295 für das Aequivalentgewicht des Antimons, also Zahlen, welche mit der von Schneider gefundenen — 120,30 — sehr nahe übereinstimmen. Cooke überzeugte sich bei jedem Versuche, dass kein freier Schwefel vorhanden war und eliminirte mit grösster Sorgfalt die Fehlerquellen.

In einer zweiten Reihe von siebzehn Versuchen bestimmte der Verfasser den Procentgehalt des Chlors im Chlorantimon $Sb\,Cl_3$ und erhielt für das Aequivalentgewicht des Antimons im Mittel die Zahl 121,94, welche fast vollständig mit den Resultaten von Dumas und Dexter — 122 resp. 122,33 — übereinstimmt. Hierbei wurde das Aequivalentgewicht des Chlors zu 35,5 und dasjenige des Silbers zu 108 angenommen.

---

*) Während Mengen von $^1/_4$ bis $^1/_2$ mg Quecksilber stets mit aller Prägnanz in Flüssigkeitsmengen von 2—300 cc nachgewiesen werden konnten, mangelte bei Probeversuchen mit 0,0001 Hg und darunter bisweilen die erwünschte Deutlichkeit des Resultates. Nur in ganz vereinzelten Fällen blieb jede Spur des erwarteten rothen Beschlags aus.

) Proceedings of the american Academy of arts and sciences **13. Vom Verfasser eingesandt.

Da jede Versuchsreihe gut übereinstimmende Zahlen ergab, während die Resultate der beiden Reihen sehr von einander abwichen, so hielt es Cooke für nothwendig, das Aequivalentgewicht des Schwefels zu prüfen. Er reducirte daher Schwefelsilber bei einer niedrigen Rothglühhitze in einem Strom reinen, trocknen Wasserstoffgases und erhielt so im Mittel von fünf Bestimmungen die Zahl 16,079, wenn Ag = 108, oder 16,0685, wenn Ag = 107,93. Stas erhielt für Schwefel 16,037, wenn Ag = 107,93.

In einer vierten Versuchsreihe bestimmte Cooke den Procentgehalt an Brom in reinem Bromantimon $Sb\,Br_3$ und erhielt für das Aequivalentgewicht des Antimons genau die Zahl 120 als Mittel von 15 Versuchen. Hierbei macht es keinen merkbaren Unterschied ob man Br = 80 oder 79,952 und Ag = 108 oder 107,93 annimmt.

Eine fünfte Versuchsreihe wurde mit Jodantimon $Sb\,J_3$ ausgeführt und zwar indem man in gewogenen Mengen chemisch reinen Jodantimons den Jodgehalt mittelst Silberlösung gewichtsanalytisch feststellte. Für das Aequivalentgewicht des Antimons wurde als Mittel aus sieben Versuchen 119,95 gefunden wenn J = 126,85 und Ag = 107,93.

Man sieht aus diesen Resultaten, dass die Versuche mit Schwefelantimon, Bromantimon und Jodantimon gerade auf die Zahl 120 führen, während bei den Analysen des Chlorantimons Cooke übereinstimmend mit Dumas die Zahl 122 erhielt. Nach vielen Anstrengungen gelang es Cooke endlich die Ursache dieser Abweichung aufzufinden, indem er zeigte, dass trotz aller Bemühungen das Antimonchlorid immer eine kleine Menge Oxychlorid $Sb\,O_2\,Cl$ enthielt.

Aus allen seinen Versuchen zieht Cooke den Schluss, dass das Aequivalentgewicht des Antimons sehr wahrscheinlich nicht merklich von 120 abweicht, wenn man S = 16 annimmt.

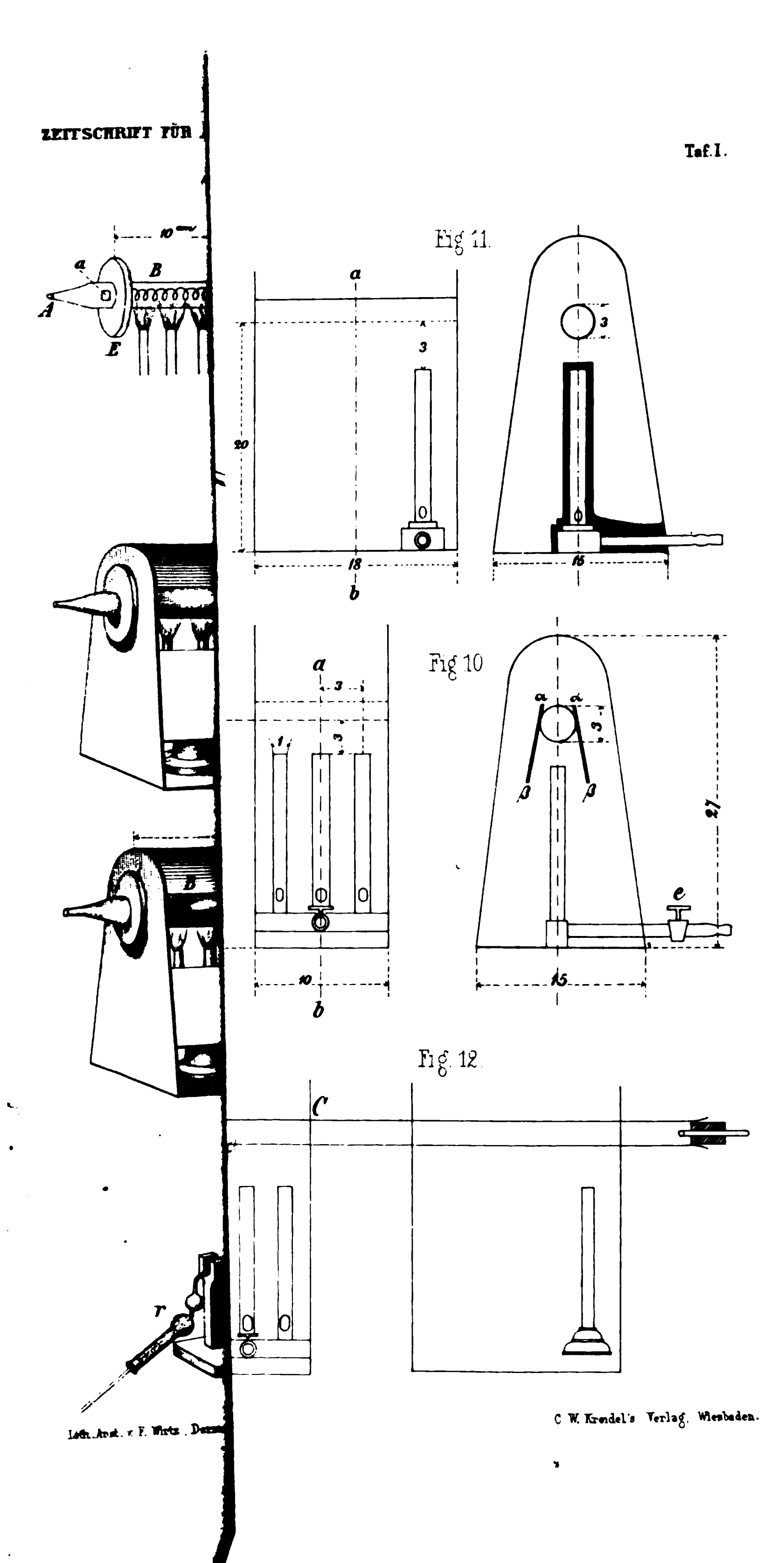
Bezüglich der Einzelheiten muss ich auf die Originalabhandlung verweisen, die reich ist an werthvollen und interessanten Beobachtungen.

Sachregister.

(Die Salze sind bei den betreffenden Säuren oder Halogenen zu suchen.)

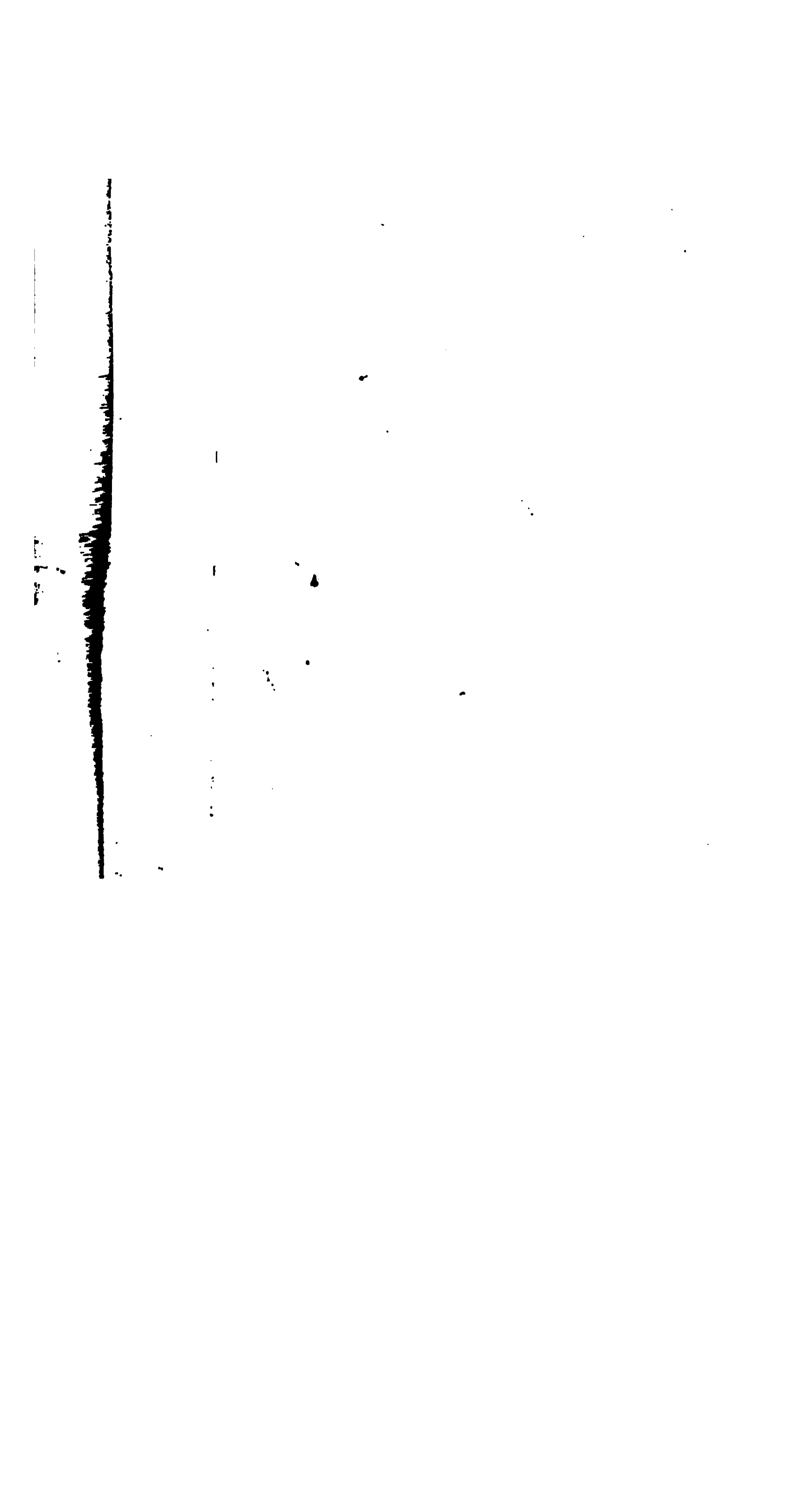
Autorenregister.

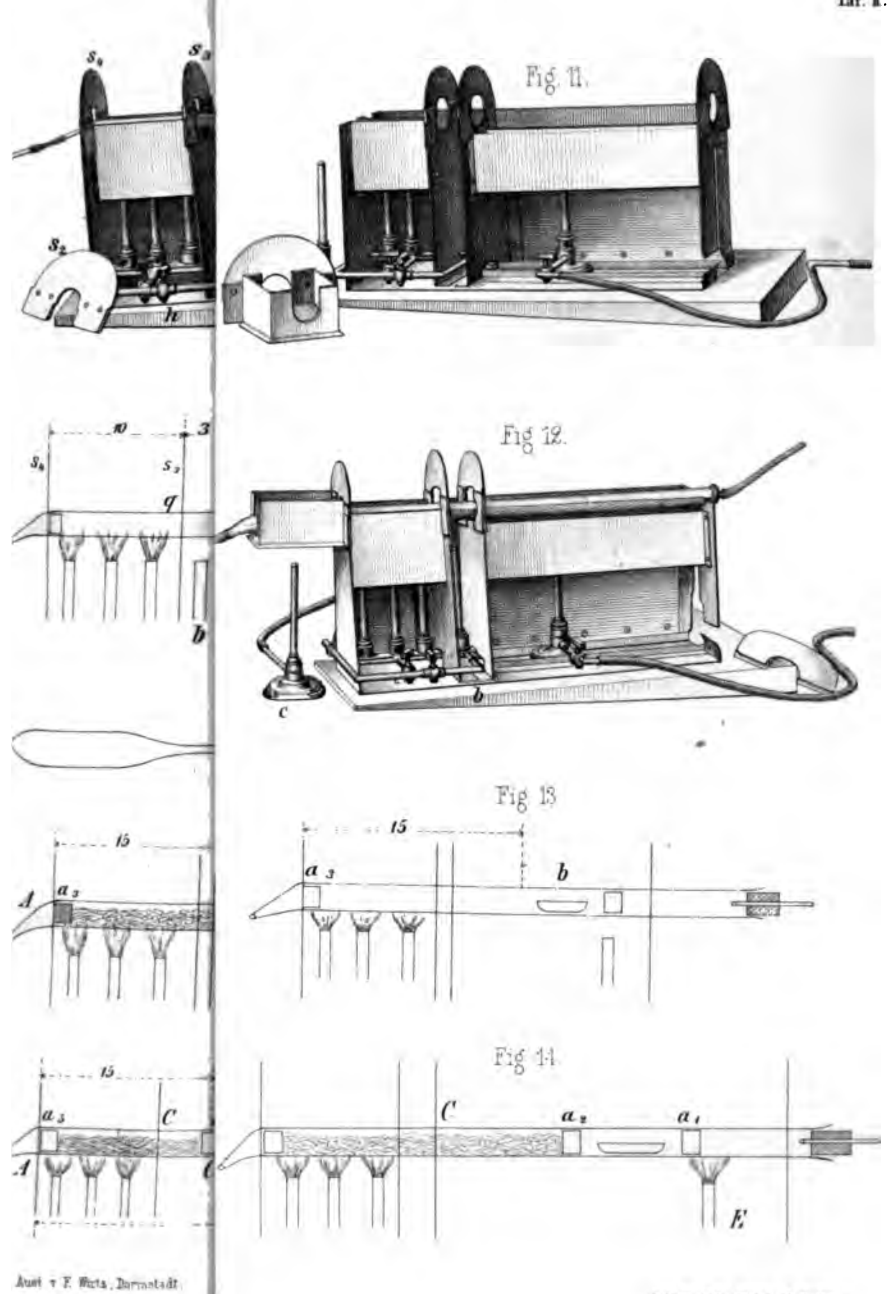
Druck von Carl Ritter in Wiesbaden.



Lith. Anst. v. F. Wirtz. D

C. W. Kreidel's Verlag. Wiesbaden.





Anst. v. F. Wirtz, Darmstadt.
C. W. Kreidel's Verlag, Wiesbaden.

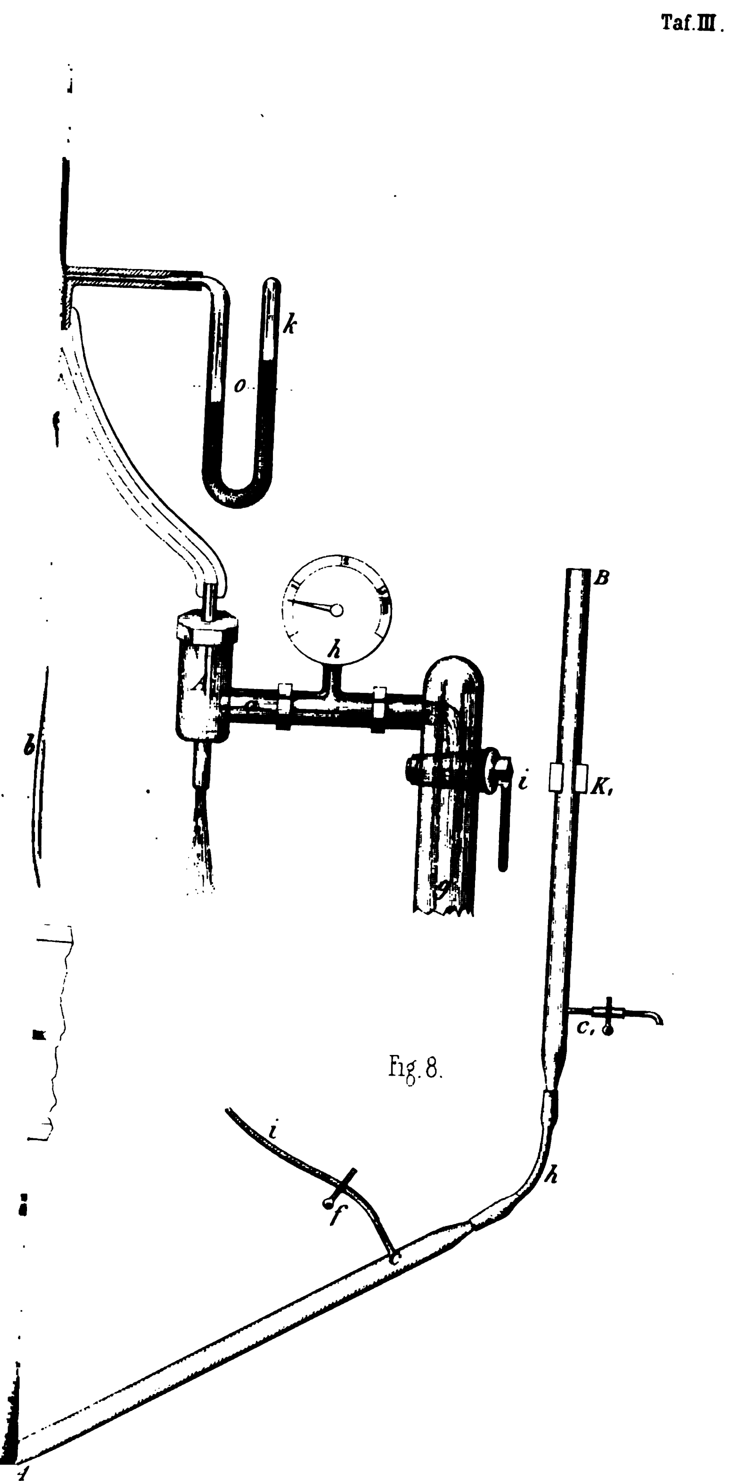
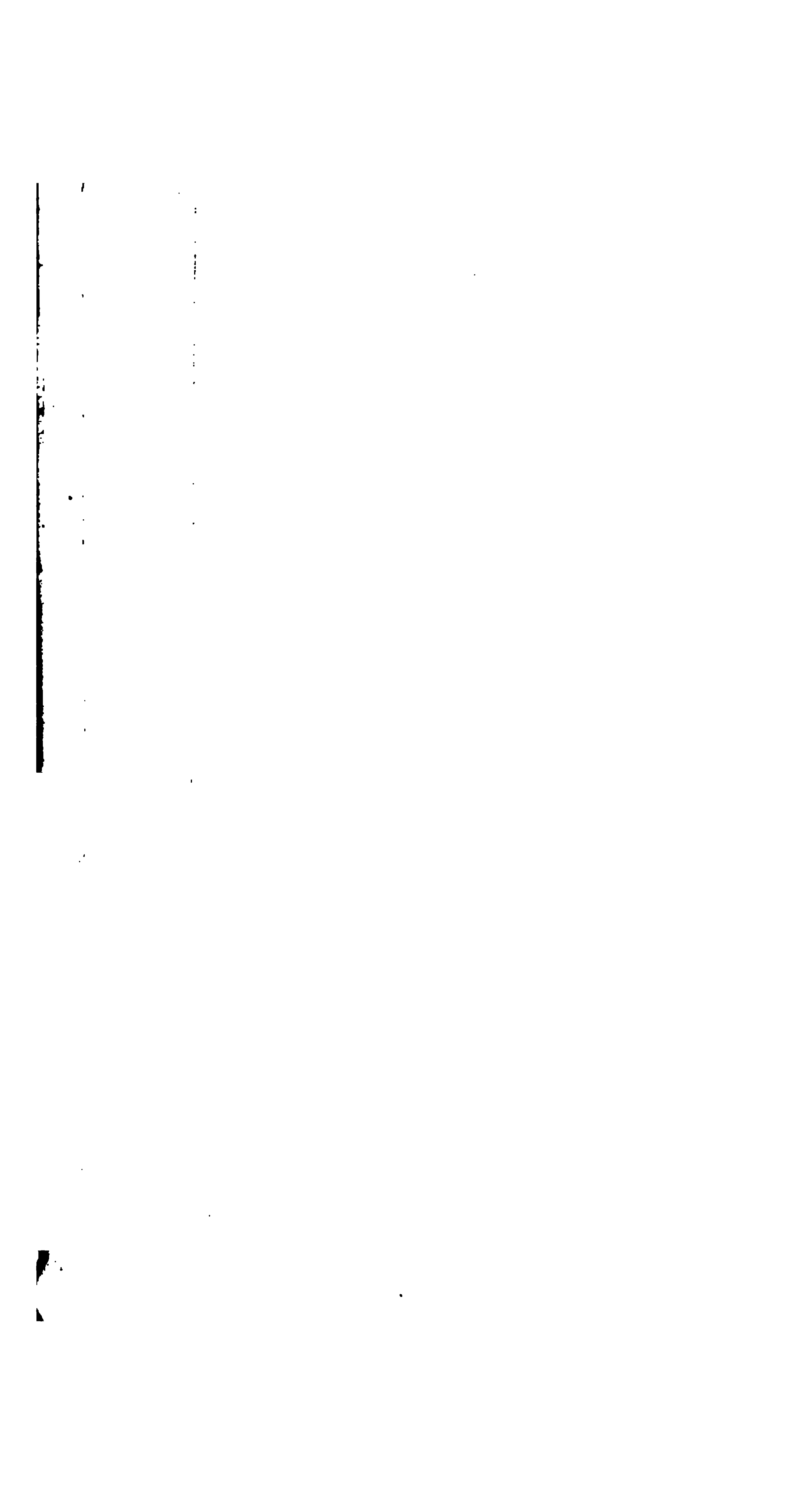
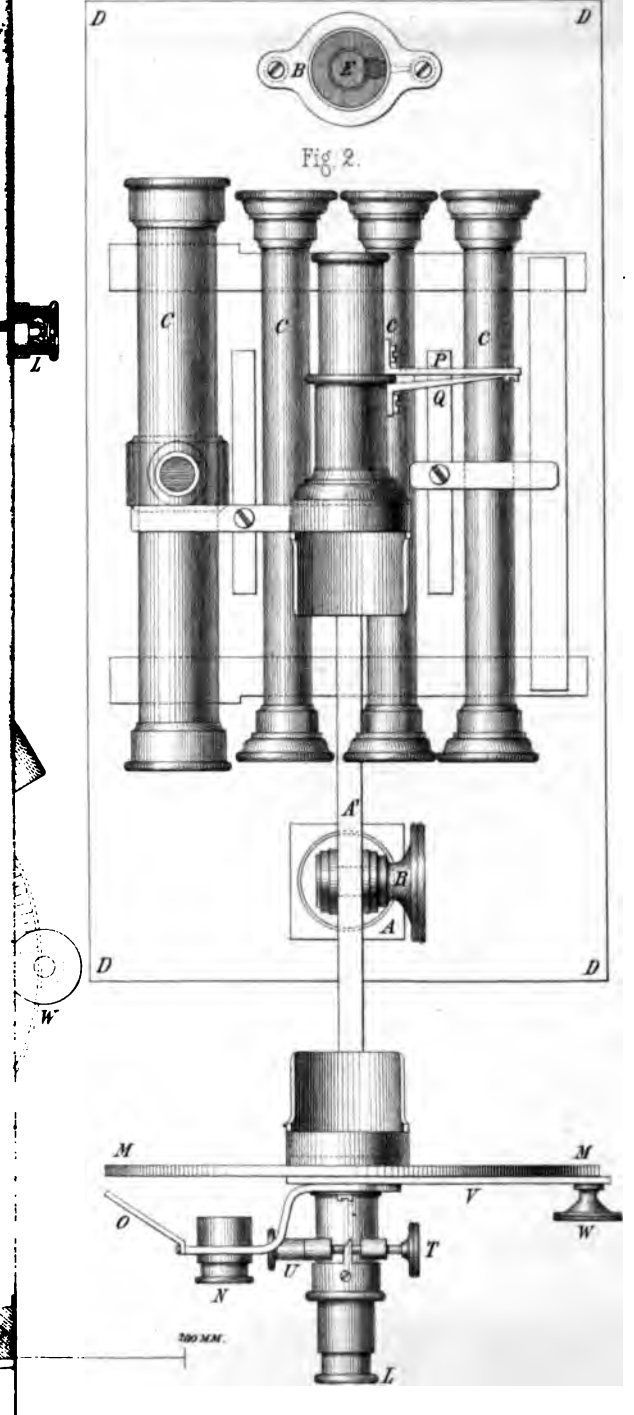


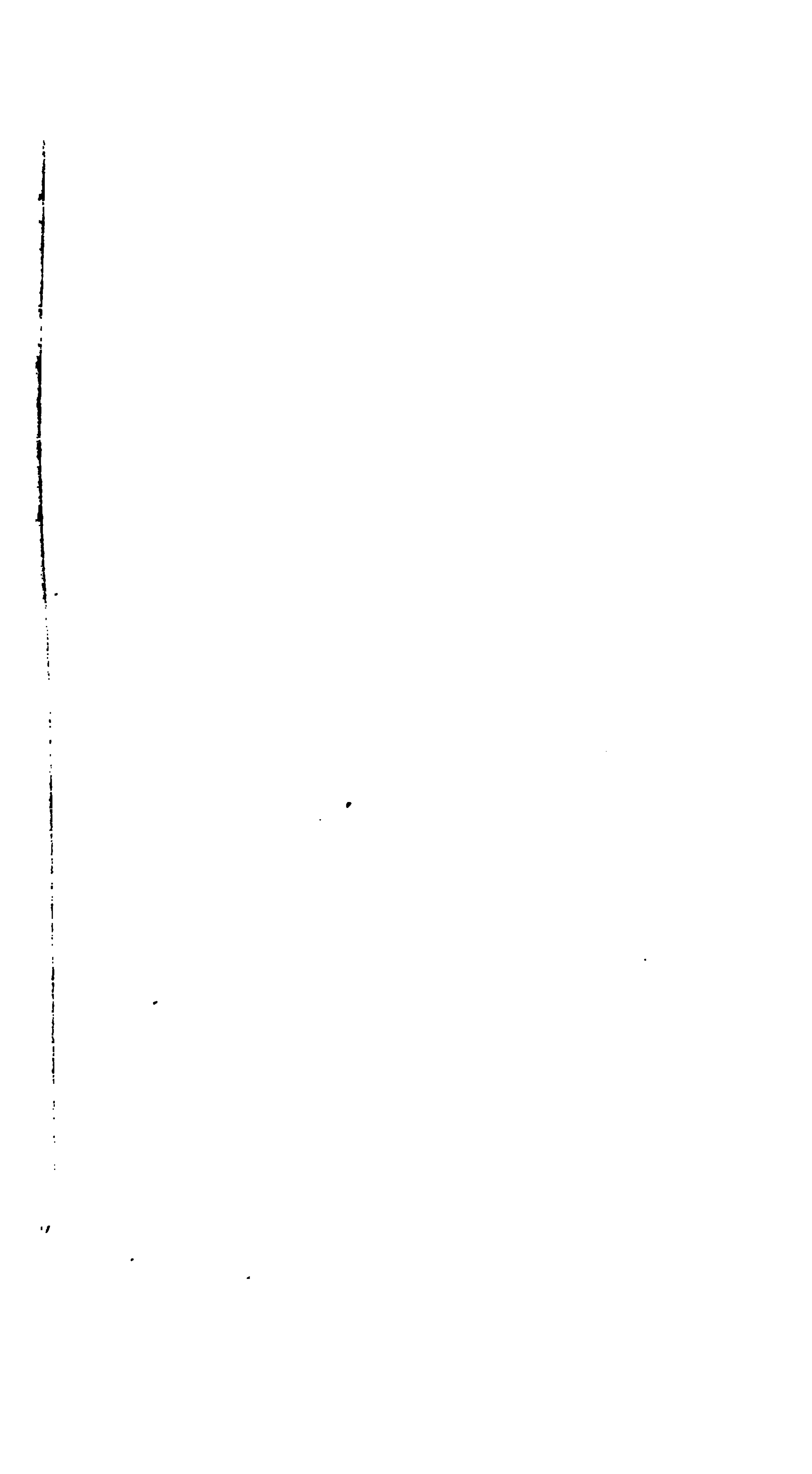
Fig. 8.

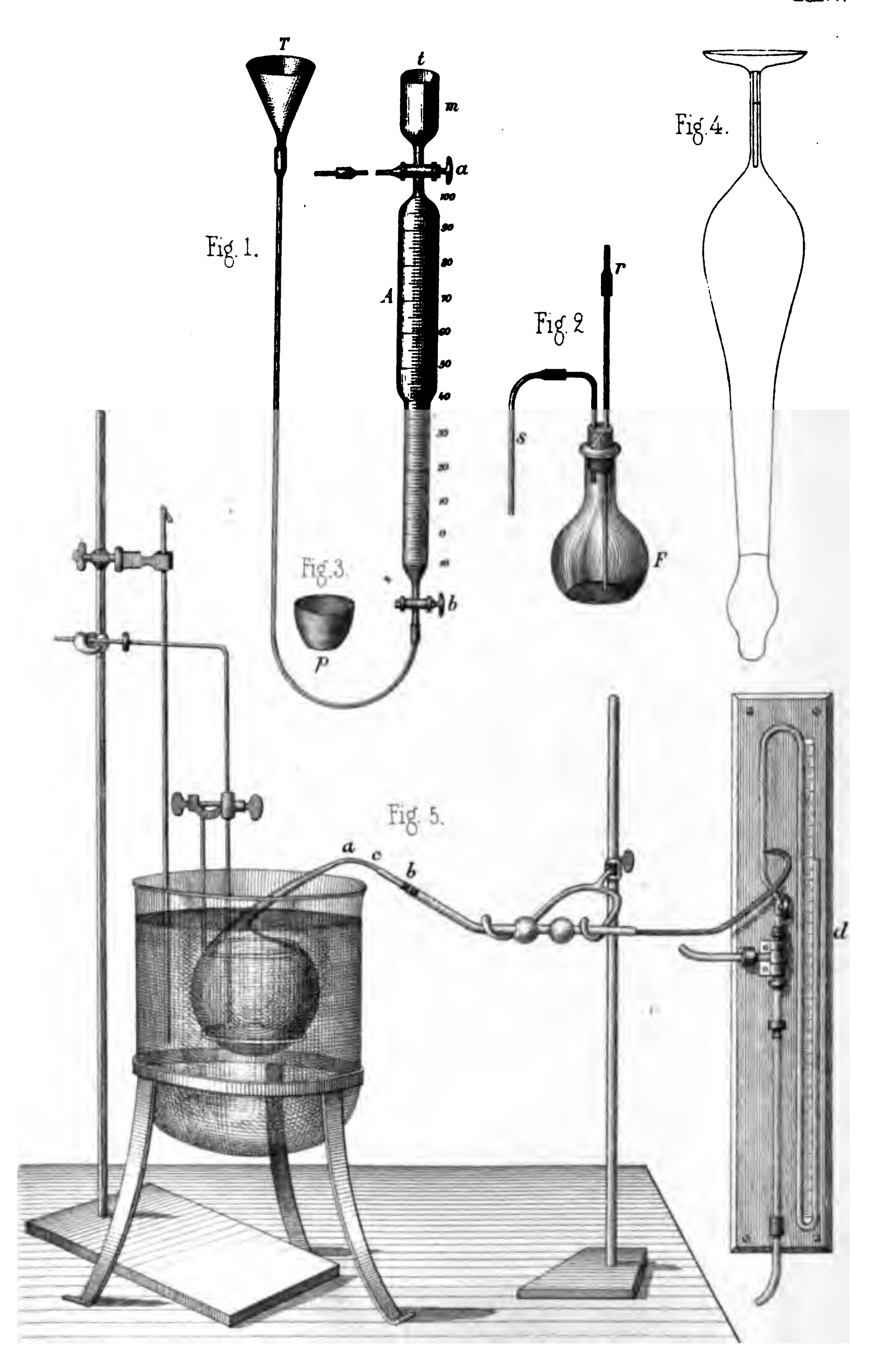
C. W. Kreidel's Verlag in Wiesbaden.





C.W Kreidel's Verlag Wiesbaden.

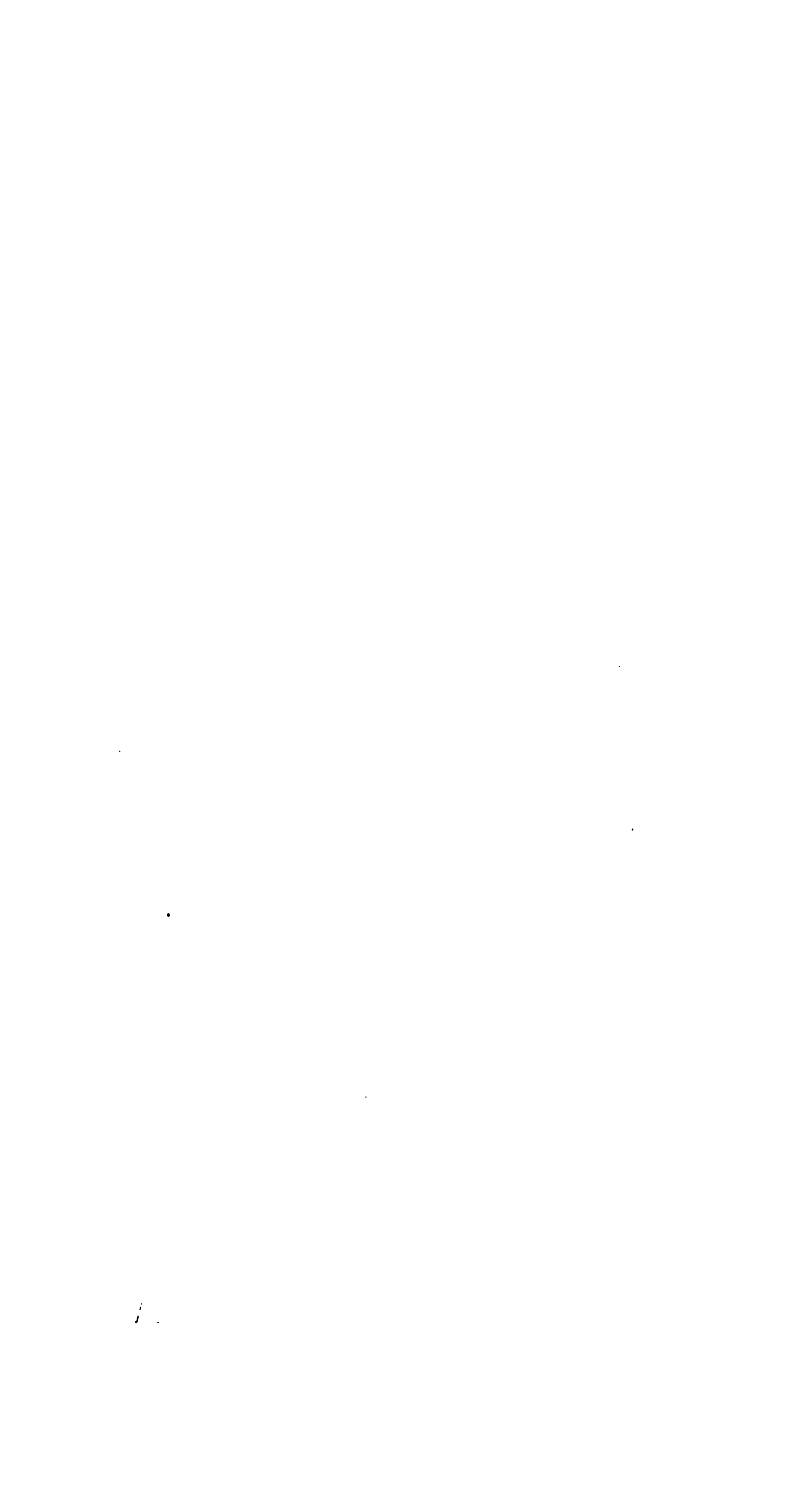




Lith. Anst. v. F. Wirtz, Darmstadt

C. W. Kreidel's Verlag, Wiesbaden.





ZEITSCHRIFT

FÜR

ANALYTISCHE CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

DR. C. REMIGIUS FRESENIUS,

GEH. HOFRATHE UND PROFESSOR, DIRECTOR DES CHEMISCHEN LABORATORIUMS ZU WIESBADEN.

ACHTZEHNTER JAHRGANG.

MIT IN DEN TEXT GEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN UND NEUN LITHOGR. TAFELN.

WIESBADEN.

C. W. KREIDEL'S VERLAG.

1879.



Inhalts-Verzeichniss.

I. Original-Abhandlungen.

Seite

II. Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien. Von H. Fresenius.

Seite

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.
Von C. Neubauer.

Ueber die Bestimmung des Mangans besonders in Eisen-Manganlegirungen.

Von

F. Kessler.

Unter dem Titel »Beiträge zur Analyse des Roheisens« veröffentlichte ich vor mehreren Jahren unter andern eine neue Bestimmungsmethode des Mangans, speciell in Legirungen mit Eisen.*) Dem damaligen Zustande der Industrie gemäss zog ich dabei nur Eisen von höchstens 13 % Mangangehalt in Betracht — wogegen jetzt Ferromangane mit 80 und 90 % Mangan producirt werden. Auf solche Objecte lässt sich jenes Verfahren nicht mehr mit gleich günstigem Erfolge anwenden. Den deshalb an der früheren Methode anzubringenden Verbesserungen ist die folgende Abhandlung gewidmet.

Zur besseren Uebersicht zerlege ich sie in folgende Abtheilungen:

A. Die Methode selbst.
   1) Trennung des Eisens von Mangan.
   2) Fällung des Mangandioxyds.
   3) Titrirung des Mangandioxyds.

B. Belege.
   4) Absolute Prüfung der reinen Mangantitrirung.
   5) Bestimmung des Titers der Permanganatlösung.
   6) Synthese und Analyse von Eisen-Manganlösungen.
   7) Analyse von Hüttenproducten.

Für die zur Anwendung kommenden Reagentien mögen folgende abgekürzte Bezeichnungen gelten:

Salzsäure: wässrige Chlorwasserstoffsäure von 1,19 spec. Gew.
Verdünnte Salzsäure: desgl. von 1,01 spec. Gew.
Bromwasser: gesättigte Lösung von Brom in Wasser.
Carbonat: Lösung von 100 *g* ($Na_2CO_3 + 10\,H_2O$) auf 1 Liter.
Sulfat: desgl. von 100 *g* ($Na_2SO_4 + 10\,H_2O$).
Acetat: desgl. von 500 *g* ($NaC_2H_3O_2 + 3\,H_2O$) auf 1 Liter.

---

*) Diese Zeitschrift **11**, 255.

Verdünntes Acetat: 20 *cc* des vorigen auf 1 Liter.

Chlorzink: Lösung von 200 *g* gereinigtem Zink in Salzsäure (ohne Ueberschuss letzterer) auf 1 Liter.

Chlorantimon: desgl. von 15 *g* officinellem Antimonoxyd mit 300 *cc* Salzsäure auf 1 Liter.

Permanganat: desgl. von 10 *g* käuflichem, gross krystallisirtem Kaliumpermanganat auf 3 Liter.

Nur die beiden letzten Lösungen gelten als titrirte; jedoch sind auch von den ersteren die etwa angegebenen Volumina ungefähr zu verwenden.

1. Trennung des Eisens von Mangan.

Die allgemein bekannte Trennungsmethode beider Metalle durch Acetat wurde in dieser Zeitschrift neuerlich wieder von Stöckmann,*) Krämer,**) Matzurke***) und Rosenthal†) besprochen, wodurch indessen bezüglich dieser Trennung lediglich Veraltetes zu Tage gefördert ward. Nach meiner früheren, oben bezeichneten Abhandlung ist, um beide Metalle scharf zu trennen, zunächst eine genaue Saturation, sodann aber einmalige Fällung mit sehr wenig Acetat erforderlich.††)

---

*) Diese Zeitschrift **16**, 172.

) Diese Zeitschrift **16, 334.

***) Diese Zeitschrift **17**, 78.

†) Diese Zeitschrift **17**, 364.

††) Herr Platz, Assistent am hiesigen Laboratorium der Westfälischen Berggewerkschaftskasse hat die Güte gehabt, mir folgende Resultate der von ihm zur Prüfung dieser Methode vorgenommenen Versuche zur Verfügung zu stellen:

I. Methode Kessler: Sorgfältige Neutralisation mit $Na_2 C\Theta_3$ und Fällung von 1 *g* Eisen mit 1 *g* ($C_2 H_3 \Theta_2 Na + 3 H_2\Theta$) und 1 *g* ($C_2 H_4 \Theta_2$).

A. Stahl: 1. Fällung 0,635 % Mn, 2. nichts.

B. Ferromangan „ 39,450 „ , „ 0,138 %.

II. Alte Methode: Zusatz von einem Esslöffel voll essigsauren Natrons ohne Essigsäure.

Obiger Stahl: 1. Fällung 0,504 %, 2. 0,116 %, Summa 0,620 % Mangan.

Bei jeder Filtration wurde bis zum Verschwinden der $N\Theta_3Ag$-Reaction ausgewaschen.

Also lieferte meine Methode bei einmaliger Fällung noch mehr Mangan als die alte bei doppelter, und bei einem 40%igen Mangan gingen bei einmaliger Fällung nur 1/300 des Mangans verloren, diese aber, wie ich aus qualitativen Versuchen, bei denen der Eisenniederschlag durch Decantiren gewaschen wurde, schliessen kann, namentlich auch nur deswegen, weil es unmöglich ist, einen derartigen Niederschlag auf dem Filtrum vollkommen auszuwaschen.

Ich habe jedoch seitdem eine damals nur nebensächlich erwähnte Modification des Verfahrens weiter verfolgt und gefunden, dass es am vortheilhaftesten ist, mit Sulfat und zwar in der Kälte (anstatt mit Acetat kochend) zu fällen.*) Man spart hierbei eine Umfällung und die Zeit zum Erhitzen, Kochen und Abkühlen. Die vorhergehende Saturation aber lässt sich leicht und sicher nur ausführen, wenn man die betreffenden Flüssigkeiten aus Ventilbüretten abfüllt, deren Form in beigefügter Abbildung an dem Stative links wiedergegeben ist.

Die zu saturirende Lösung (Eisenchlorid und Manganchlorür) wird in dem unterstehenden Erlenmeyer'schen Kolben in lebhafte Rotation versetzt, während man den Strahl des einfliessenden Carbonats auf den peripherischen Theil der Lösung (nicht gegen die Wand des Gefässes) richtet, bis der Niederschlag aufhört sich zu lösen. Sodann setzt man aus der andern Bürette die verdünnte Salzsäure vorsichtig und tropfenweise hinzu, immer gegen neue Theile der Wand gerichtet, um den dort abgelagerten Theil des Niederschlags abwärts zu bringen und zu lösen: bis, und zwar in nicht zu kurzer Zeit nach öfterem Umschütteln, die Klärung eben, aber doch vollständig, erreicht ist.

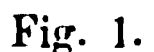


Fig. 1.



Hierauf wird die Flüssigkeit verdünnt und mit 15 *cc* Sulfat für 1 *g* Eisen versetzt, sodann bis zu einem bestimmten Volum (dem man sich vor dem Zusatze des Sulfats schon mög-

*) Aeltere Chemiker entsinnen sich vielleicht noch der Zeiten des bernsteinsauren Natrons. Glaubersalz thut genau dieselben Dienste. Die sehr geringen Mengen von Eisen, welche dabei im Filtrate bleiben (schwache Bläuung durch $K_4 Fe Cy_6$!) hindern nicht bei dem nachfolgenden Titriren des Mangandioxyds.

lichst genähert hat) aufgefüllt, gemischt und durch ein trocknes, bedeckt zu haltendes Faltenfiltrum ohne Unterbrechung filtrirt.

2. Fällung des Mangans als Dioxyd.

Mit Rücksicht auf das folgende, in § 3 zu beschreibende Titrirverfahren ist es unerlässlich, das Mangandioxyd frei von niedrigeren Oxydationsstufen zu erhalten. Dasselbe ist aber nach meinen früheren Beobachtungen nur zu sehr geneigt sich ebensowohl mit Manganmonoxyd wie mit den Oxyden anderer Metalle zu verbinden und zwar um so mehr, als der relative Mangangehalt der Flüssigkeit sich vergrössert. Um diese Annexion zu verhindern empfahl ich früher vorzugsweise, bei grösseren Mangangehalten die Lösung in kleineren Abtheilungen allmählich zu der aus Acetat und Bromwasser bestehenden Fällungsflüssigkeit zu setzen.*) Aber auch dieses Mittel reicht nicht mehr aus, wenn die Manganmenge, welche bei meinen früheren Versuchen höchstens 0,070 *g* in 200 *cc* betrug, bis 0,100 *g* und darüber steigt. Dann muss man die Flüssigkeit ausserdem mit einer beträchtlichen Menge der Lösung eines Metalles versetzen, mit dessen Oxyd sich das Mangandioxyd leicht vereinigt. Chlorzink genügt am besten dieser Anforderung und besitzt noch ausserdem die vortheilhafte Eigenschaft, dass es die Bildung von Permanganat verhindert, welche, namentlich bei hohen Mangangehalten sonst fast regelmässig auftretend, entweder Verluste oder zeitraubende Nachoperationen herbeiführt.**)

Endlich muss man, um später nicht zu grosse Mengen Chlorantimon also auch Salzsäure und Wasser zu verbrauchen, dafür sorgen, dass die

---

*) Vgl. diese Zeitschrift **11**, 261 unter B. Das andere unter A empfohlene Mittel, die ganze Manganlösung mit Bromwasser zu mischen und dann das Acetat allmählich hinzuzusetzen, ist noch weniger wirksam.

**) Vergleichende Versuche, welche ich nach Art der in § 4 beschriebenen mit 100 *cc* Permanganat und Zumischung der Chloride von Kalium, Natrium, Magnesium, Calcium, Strontium, Baryum und Zink zur Fällungsflüssigkeit anstellte, und wo 40 *cc* Permanganat als Aequivalent des ausgeschiedenen Mangandioxyds resultiren sollten, ergaben für alle diese Salze mit Ausnahme des Chlorzinks (ohne dass dieses selbst manganhaltig war) einen Ausfall von einigen Zehntel Cubikcentimeter. Bei mehreren, namentlich bei Calcium, bildete sich auch das störende Permanganat. Auf dieses Mittel überhaupt leitete mich die Betrachtung des mineralogischen Vorkommens des Mangans (Franklinit) und die Thätigkeit einer Basis in dem Weldon'schen Regenerationsverfahren (Ca Mn O_3).

Menge des Mangans eine gewisse Grenze (0,110 *g*) nicht übersteigt. Um diese innezuhalten, wird man in der Praxis am besten den Eisengehalt der Legirung vorher bestimmen und daraus das Maximum des möglicherweise vorhandenen Mangans berechnen. Bei geringen Manganmengen concentrirt man grössere Volumina der Manganlösung auf circa 100 *cc*. Der Gleichförmigkeit wegen habe ich auch bei geringen Mangangehalten den Zusatz von Chlorzink und das abschnittweise Zufügen der Manganlösung beibehalten.

Hieraus ergibt sich folgendes Verfahren für die Fällung des Mangandioxyds.

100 *cc* Bromwasser, 50 *cc* Chlorzink und 20 *cc* Acetat werden in einen Kolben gebracht und wird hierzu das 50 bis 150 *cc* betragende manganhaltige Filtrat in 5 nahezu gleichen Theilen in Pausen von 15 Minuten gesetzt; dann werden noch 20 *cc* Acetat hinzugefügt und wird das ganze auf der heissen Platte zum Kochen erhitzt, bis Bromgeruch und Farbe (in der Flüssigkeit) völlig verschwunden sind.*)

Der Niederschlag wird alsdann, soweit er sich durch Abspritzen von der Wand des Fällungsgefässes entfernen lässt, auf ein Filtrum gebracht, mit verdünntem Acetat (um das Durchgehen zu verhindern) ausgewaschen, schliesslich das Filtrum nebst Niederschlag in das Fällungsgefäss zurückgegeben.

3. Titriren des Mangandioxyds.

Zur Reduction des Mangandioxyds bediente ich mich früher abwechselnd des Chlorantimons und der Oxalsäure. Letzteres Verfahren ist zeitraubender und weniger genau. Bei Chlorantimon hat man dagegen auf ein gewisses Verhältniss zwischen diesem, Salzsäure und Wasser zu achten, um einerseits die Ausscheidung von unlöslichen Antimonverbindungen während des Titrirens, andererseits eine Reaction zwischen Salzsäure und Permanganat zu verhindern. Man entgeht beiden Fehlerquellen, wenn man das Titriren in einer Mischung von 25 *cc* Salzsäure und 200 *cc* Wasser vornimmt, wobei noch 25 *cc* Chlorantimon, die aber auch zur Reduction des höchstens 0,110 *g* Mangan entsprechenden Dioxyds mehr als ausreichen, vorhanden sein dürfen.

---

*) Bei diesem Verfahren ist es wegen des folgenden durchaus unstatthaft, das freie Brom etwa mit Ammoniak fortzunehmen. Hierdurch sinkt der Sauerstoffgehalt des Niederschlags. Verkocht man dagegen das Brom nicht vollständig, so bromirt sich das Papier und man erhält zu hohe Resultate.

Man bringt das Chlorantimon, in Vollpipetten à 5 *cc* abgemessen, in das Fällungsgefäss auf den ausgewaschenen Niederschlag und zwar in solcher Menge, dass nach hinreichender Agitation in der Kälte die Reste des Niederschlags nicht mehr schwarz, sondern braun bis hellbraun erscheinen. Sodann fügt man 25 *cc* Salzsäure hinzu und spült nach völliger Lösung des Niederschlags*) den Inhalt mit 200 *cc* Wasser in ein Becherglas, wo die Lösung mit Permanganat austitrirt wird. Da die Reaction des Permanganats auf Chlorantimon ausserordentlich viel schneller verläuft als die auf freie Salzsäure, so ist eine selbst nur 6 Secunden anhaltende Färbung als Beendigung der Reaction anzusehen, auch wenn dieselbe nach etwas längerer Zeit wieder verschwinden sollte.

Ermittelt man sodann, wieviel Permanganat die zu dem Versuch verwendete Menge Chlorantimon ohne hinzugebrachtes Mangandioxyd verbrauchte, so ergibt sich aus der Differenz, bei bekanntem Titer der Permanganatlösung, der Mangangehalt des untersuchten Objects.

4. Absolute Prüfung der reinen Manganbestimmung.

$$Mn_2\Theta_7 - Mn_2\Theta_2 = 5\,\Theta$$
$$Mn_2\Theta_4 - Mn_2\Theta_2 = 2\,\Theta$$

d. h. die Oxydationsvalenz der Uebermangansäure verhält sich zu der des Mangandioxyds wie 5 zu 2. Fällt man also aus A Vol. Permanganat (vorher zu Oxydulsalz reducirt) — in obigem Sinne reines — Mangandioxyd, lässt dieses auf X Vol. Chlorantimon reagiren, welche für sich B Vol. Permanganat gebrauchen würden, und titrirt mit C Vol. obigen Permanganats aus, so muss

$$A : (B - C) = 5 : 2$$

sein. Es wurden vier derartige Versuche angestellt.

Zum Abmessen der A Vol. Permanganat wurde eine 50 *cc* Vollpipette, zum Austitriren eine in Längsmillimeter getheilte Bürette benutzt.**) Beide waren durch dieselbe 10 *cc* Vollpipette mit Per-

*) Hierbei zeigt sich gelbe bis grüne Färbung, von Eisen (vgl. § 1) auch Nickel oder Kupfer und Kobalt herrührend. Wie früher (diese Zeitschr. **11**, 269) ermittelt, ist von diesen Metallen nur das Kobalt in einer mit Salzsäure Chlor entwickelnden Oxydationsstufe vorhanden, und erhöht dieses den gefundenen Mangangehalt um einen Betrag, welcher der halben Kobaltmenge äquivalent ist.

**) Diese befindet sich auf der Abbildung in dem linken Halter des rechten Stativs. Seitdem ich nach mehreren vergeblichen Versuchen durch die Gefälligkeit des Hrn. Desaga in Heidelberg in den Besitz einiger Sätze solcher Ventil-

manganatlösung geeicht. Ueber die Beziehung zwischen Längs- und Cubikcentimeter der Bürette gibt folgende Tabelle Auskunft:

lcm	cc	lcm	cc	lcm	cc	lcm	cc	lcm	cc
25	24,72	20	19,71	15	14,74	10	9,79	5	4,88
24	23,71	19	18,71	14	13,74	9	8,81	4	3,91
23	22,71	18	17,72	13	12,75	8	7,82	3	2,93
22	21,71	17	16,72	12	11,77	7	6,84	2	1,95
21	20,71	16	15,73	11	10,78	6	5,85	1	0,98
20	19,71	15	14,74	10	9,79	5	4,88	0	0,00

Es brauchten nun 25 *cc* Chlorantimon eine volle Bürette und von 25 bis 0,40 = 49,05 *cc* Permanganat.

Ebenso 15 *cc* Chlorantimon eine volle Bürette und von 25 — 20,30 = 29,44 *cc* Permanganat.

Die für jeden einzelnen Versuch abgelesenen, verbrauchten und berechneten Volumina sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Nro. des Versuchs.	A. *cc* Perm. abgemessen.	N. *cc* Chlorantimon.	B. *cc* Perm. äquiv. N.	Stand der Bürette beim Austitriren Längscentimeter vorher.	nachher.	C. berechnet nach Tabelle 1.	B—C.	$\frac{A}{B-C}$
1	100	25	49,05	25,00	16,00	8,99	40,06	2,496
2	100	25	49,05	25,00	15,95	9,04	40,01	2,499
3	50	15	29,44	25,00	15,55	9,44	20,00	2,500
4	50	15	29,44	25,00	15,60	9,39	20,05	2,494

Die Quotienten A : (B—C) stimmen so nahe als man verlangen kann mit dem Postulat überein. *) Die Methode ist also zuverlässig.

büretten mit gut eingeschliffenen, rein conischen Stopfen, von ca. 30° Winkel gelangte, brauche ich keinerlei andere Büretten mehr.

Die verschiedenen Grössen haben

Länge der Millimeter-Theilung 25, 30, 35, 40 *cm*.

Lichter Querschnitt ungefähr 1, 1,5, 2, 2,5 *qcm*.

Eine der grössten Art befindet sich auf der Abbildung rechts.

*) Diese Versuche verdienen meiner Ansicht nach noch allgemeineres Interesse, indem durch sie auf directem Wege ein Beweis des Gesetzes der multiplen Proportionen gegeben wird, in einer Einfachheit, wie er bisher meines Wissens nur existirte in dem Versuche, von zwei gleichen Mengen zweifach oxalsauren Kalis die eine durch Glühen in Carbonat zu verwandeln und mit der andern zu neutralem Salz zu vereinigen.

5. Titriren der Permanganatlösung.

Um eine Permanganatlösung von a priori bestimmtem Gehalt herzustellen, müsste man eine gewogene Menge reinen, trocknen Kaliumpermanganats in reinem Wasser zu bestimmtem Volum lösen. Da diese Bedingungen zu schwierig zu erfüllen sind, so empfiehlt es sich, eine aus möglichst reinem, gut krystallisirtem Kaliumpermanganat bereitete und durch längeres Absetzenlassen des (theils in dem Kaliumpermanganat vorhandenen, theils durch Reduction mittelst der organischen Substanzen des Wassers entstandenen) Dioxyds geklärte Lösung auf ihren Gehalt zu untersuchen.

Es schien mir namentlich für den vorliegenden Zweck am besten, den Titer auf reines Manganpyrophosphat zu stellen und bin ich deshalb, wie folgt, verfahren:

40 *g* krystallisirtes Mangansulfat und 60 *g* krystallisirtes Natriumphosphat werden, in Wasser gelöst, vermischt; die Mischung wird mit Salzsäure geklärt, mit Ammoniak übersättigt, wieder mit Salzsäure geklärt, filtrirt, auf 1 Liter verdünnt und schliesslich mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag in einem hohen Gefässe durch wiederholtes Umschütteln mit Wasser, Absetzenlassen und Decantiren bis zum Verschwinden der Chlorreaction gewaschen, sodann unter Zusatz von etwas schwefliger Säure (zur Reduction des entstandenen Mangansesquioxyds) in verdünnter Salpetersäure gelöst, mit Ammoniak übersättigt, wieder mit Salpetersäure geklärt, schliesslich mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag wie der erste durch ebenso oft wiederholte Decantation gewaschen.

Das so dargestellte Manganammoniumphosphat gibt beim Glühen ein genügend reines Manganpyrophosphat.*)

---

*) Dieses Product ist wenigstens reiner als das, welches nach der Gibbs'schen Methode (diese Zeisschrift 7, 101) zur analytischen Bestimmung des Mangans erhalten wird. Gibbs schreibt ausdrücklich einen starken Ueberschuss von Natriumphosphat bei der Fällung vor. Hierdurch erlangt der Niederschlag freilich eine grosse Beständigkeit in der Farbe beim Waschen, aber er ist natronhaltig, was schon durch die relativ leichte Schmelzbarkeit beim Glühen angedeutet wird.

Ich habe einen Theil des zuerst gefällten Niederschlags parallel mit dem gereinigten untersucht und nach vorherigem Glühen, von ersterem

0,1422 *g* entsprechend 19,11 *cc* Permanganat
0,2210 „ „ 29,76 „ „

gefunden. Ferner wurde ein Theil der Lösung des ersten Niederschlags noch

Zur eigentlichen Titerbestimmung der Permanganatlösung wird eine nach nochmaligem Glühen abgewogene Menge des vorigen in Salzsäure gelöst, die Lösung im Wasserbade verdunstet und der in Wasser gelöste Rückstand nach den in § 2 und 3 für eine Manganlösung gegebenen Vorschriften titrirt.

Es erwiesen sich nach zwei Versuchen, a) 0,1425 *g* Manganpyrophosphat äquivalent 19,46 *cc* Permanganat, b) 0,2218 *g* desgl. 30,27 *cc*.

Der Titer der Permanganatlösung war also

nach a: 0,10315, nach b: 0,10321
im Mittel: 0,10318

Eine oder mehrere solcher Proben lassen sich stets leicht parallel mit mehreren anderen Manganbestimmungen ausführen und bilden daher auch für die Praxis wohl die beste Basis zur Titerstellung des Permanganats. *)

6. Synthese und Analyse von Eisen-Manganlösungen.

Zur weiteren Prüfung des Verfahrens wurden verschiedene Mischungen aus einer Eisenchlorid- und einer Manganchlorürlösung hergestellt und diese Mischungen analysirt.

Die Eisenchloridlösung enthielt 56 *g* Eisen und (nach Versuch F) 0,14 *g* Mangan im Liter, die Manganchlorürlösung (nach Versuchen G) 55,06 *g* Mangan im Liter.

Die Eisenlösungen wurden aus einer calibrirten Bürette abgemessen, die Manganlösungen mittelst einer 10 *cc* Vollpipette (vorher mit der zu messenden Flüssigkeit ausgespült), beispielsweise die für D angegebenen 2,5 *cc* so, dass 10 *cc* der ursprünglichen Lösung mit 3 mal 10 *cc*

mit 60 *cc* Natriumphosphat versetzt und dann wie die Hauptmasse behandelt. Von dem hieraus gebildeten Pyrophosphat fand ich

0,1427 *g* entsprechend 18,66 *cc* Permanganat
0,2202 „ „ 28,77 „ „

Hieraus ergibt sich, dass das erste unreine Product 98,43—98,65 % Mangan- resp. 1,54 % Natriumphosphat, das zweite 95,70—95,78 % Mangan- resp. 4,25 % Natriumphosphat enthielt.

Das Gibbs'sche Verfahren ist demnach von einer Fehlerquelle beeinflusst, welcher zwar durch die von Fresenius (diese Zeitschrift **11**, 417) nachgewiesene Löslichkeit des Niederschlags in Wasser entgegengewirkt wird, welche mich aber doch abgehalten hat einen nach diesem Verfahren analytisch bestimmten Titer der Permanganatlösung hier zu Grunde zu legen.

*) Die geklärte Permanganatlösung hält sich übrigens im Dunkeln monatelang unverändert.

Wasser vermischt und von dieser Mischung 10 *cc* genommen wurden. Analog entstand E aus D u. s. w. Bei den Versuchen G kam keine Eisenlösung hinzu, es wurde also weder saturirt, gefällt oder filtrirt, sondern nur die zur Fällung bestimmte Manganflüssigkeit aus derselben Verdünnung (750 *cc*) wie bei A—F abgemessen.

Die Elemente und Resultate dieser Versuche sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt und ist betreffs der abgekürzten Ueberschriften Folgendes zu bemerken:

I enthält die Litera des Versuchs;

II das Volum der Eisenlösung, welches zur Bereitung der Mischung diente;

III dasselbe der Manganlösung;

IV das Volum der saturirten Mischung, aus welchem das Sulfat gefällt ward;

V das von dem Filtrate behufs der Manganbestimmung abgemessene Volum;

VI das zu dem Mangandioxyd-Niederschlage gesetzte Volum Chlorantimon;

VII das Volum Permanganat, welches dem unter VI stehenden Volum Chlorantimon nach folgender Beobachtungsreihe in 175 *cc* Wasser und 25 *cc* Salzsäure äquivalent war.

Chlorantimon	Permanganat	
cc	*lcm*	*cc*
5	25,00 — 15,15	9,83
10	25,00 — 5,20	19,64
15	50,00 — 20,30	29,44
20	50,00 — 10,40	39,25
25	50,00 — 0,40	49,05

VIII und IX den Stand der Permanganatbürette vor resp. nach dem Austitriren in Längscentimetern;

X die aus vorigem nach der Eichungstabelle verbrauchten Cubikcentimeter Permanganat;

XI das aus VII und X als Differenz sich ergebende Permanganatvolum, welches der ganzen vorhandenen Manganmenge äquivalent gefunden wurde;

XII das Volum Permanganat, welches nach Versuch F und mit Berücksichtigung der in II und V stehenden Zahlen den aus der Eisenlösung hinzugekommenen Manganmengen äquivalent war;

XIII das aus XI und XII als Differenz sich ergebende Permanganatvolum, welches dem aus der Manganlösung allein herstammenden Mangan äquivalent ist:

XIV Litera und Nummer des Versuchs.

I. Lit. des Versuchs.	II. cc Eisenlösung.	III. cc Manganlösung.	IV. Fällung aus cc	V. abgemessene cc des Filtrats.	VI. cc Chlorantimon.	VII. cc Permanganat, äquivalent VI.	VIII. Bürettenstand Längscentimeter vorher.	IX. nachher.	X. Permanganat nach Eichung VIII IX. cc	XI. Differenz VII - X.	XII. cc Permanganat, äquivalent dem Mangan im Eisen.	XIII. Rest XI—XII.	XIV. Lit. und Nr. des Versuchs.
A	30	60	750	25	25	49,05	25,00	14,80	10,16	38,89	0,05	38,84	A_1
"	"	"	"	25	25	49,05	25,00	14,80	10,16	38,89	0,05	38,84	A_2
"	"	"	"	25	25	49,05	25,00	14,75	10,21	38,84	0,05	38.79	A_3
B	30	30	"	50	25	49,05	25,00	14,95	10,03	39,02	0,10	38,92	B_1
"	"	"	"	50	25	49,05	25,00	14,80	10,18	38,87	0,10	38,77	B_2
"	"	"	"	50	25	49,05	25,00	14,85	10,13	38,92	0,10	38,82	B_3
C	30	10	"	50	10	19,64	25,00	18,45	6,55	13,09	0,10	12,99	C_1
"	"	"	"	100	20	39,25	25,00	11,85	13,12	26,13	0,20	25,93	C_2
"	"	"	"	150	25	49,05	25,00	15,00	9,98	39,07	0,30	38,77	C_3
D	30	2,5	"	150	10	19,64	25,00	15,50	9,48	10,16	0,30	9,86	D_1
"	"	"	"	450	20	39,25	25,00	15,70	9,29	29,96	0,89	29,07	D_2
E	30	0,5	"	600	10	19,64	25,00	14,20	10,78	8,86	1,19	7,67	E_1
F	30	keine	"	600	5	9,83	25,00	16,35	8,64	1,19	1,19	—	F_1
G	keine	10	750*)	50	10	19,64	25,00	18,30	6,70	12,94	—	12,94	G_1
"	"	"	"	100	15	29,44	25,00	21,45	3,56	25,88	—	25,88	G_2
"	"	"	"	100	20	39,25	25,00	11,55	13,39	25,86	—	25,86	G_3
"	"	"	"	150	25	49,05	25,00	14,75	10,23	38,82	—	38,82	G_4
P	20	30	1000	50	20	39,25	25,00	14,90	10,08	29,17	0,05	29,12	P_1
Q	40	10	"	150	20	39,25	25,00	15,05	9,93	29,32	0,30	29,02	Q_1
R	47,5	2,5	"	150	10	19,64	25,00	12,90	12,07	7,57	0,36	7,21	R_1
"	"	"	"	600	20	39,25	25,00	16,05	8,94	30,31	1,43	28,88	R_2
S	49,5	0,5	"	750	10	19,64	25,00	14,40	10,58	9,06	1,85	7.21	S_1

Vergleicht man die verschiedenen in der Columne XIII stehenden Zahlen untereinander, so zeigt sich, dass dieselben durchweg so genau wie möglich sich verhalten: direct wie die in gleicher Höhe stehenden

*) Siehe oben.

Zahlen der Columnen III und V, und indirect wie die betreffenden von IV, oder dass den folgenden Gleichungen für Columne XIII

$A_1 = A_2 = A_3 = B_1 = B_2 = B_3 = 3\ C_1 = {}^3/_2\ C_2 = C_3$

$A_1 = 4\ D_1 = {}^4/_3\ D_2 = 5\ E_1 = 3\ G_1 = {}^3/_2\ G_2 = G_3$

$A_1 = {}^4/_3\ P_1 = {}^4/_3\ Q_1 = {}^{16}/_3\ R_1 = {}^4/_3\ R_2 = {}^{16}/_3\ S_1$

hinreichend Genüge geschehen ist. Die **Scheidung** des Mangans vom Eisen sowohl als die **Bestimmung** des Mangans ist in allen Fällen von äusserster Schärfe gewesen.

Man kann dies noch in anderer Weise ersichtlich machen. Die vier Versuche G geben nämlich mit Berücksichtigung des in § 5 festgestellten Titers der Permanganatlösung (0,10318) den Gehalt der Manganlösung auf

$G_1 = 55{,}07$
$G_2 = 55{,}07$
$G_3 = 55{,}03$
$G_4 = 55{,}07$
durchschnittlich: 55,06 *g*

Mangan pro Liter an, und da nun die Eisenlösung 56 *g* Eisen und 0,14 *g* Mangan pro Liter hielt, so lässt sich berechnen, wie viel Eisen und Mangan in der ganzen ursprünglichen Mischung vorhanden war, oder, diese Mischung als herrührend von einer reinen Eisenmanganlegirung gedacht, wie viel Procent Mangan solche Legirung synthetisch enthielt. Andererseits geben dann die Zahlen der Columne XI den analytisch gefundenen Procentgehalt Mangan.

Diese Zusammenstellung ist in der folgenden Tabelle gemacht.

Lit. des Versuchs.	Synthetisch (gegeben)				Analytisch (gefunden)		
	Eisen *g*	Mangan *g*	Summe *g*	Mangan Procent	Mangan Procent 1.	2.	3.
A	1,6800	3,3078	4,9878	66,31	66,37	66,37	66,29
B	1,6800	1,6560	3,3360	49,64	49,78	49,59	49,65
C	1,6800	0,5548	2,2348	24,82	24,93	24,88	24,80
D	1,6800	0,1414	1,8214	7,76	7,91	7,78	—
E	1,6800	0,0317	1,7717	1,79	1,77	—	—
P	1,1200	1,6546	2,7746	59,61	59,66	—	—
Q	2,2400	0,5562	2,7962	20,09	20,03	—	—
R	2,6600	0,1442	2,8042	5,14	5,11	5,12	—
S	2,7720	0,0345	2,8065	1,23	1,22	—	—

Die sowohl absolut als relativ grösste Abweichung der Synthese von der Analyse findet sich bei D. mit 0,15 % der Legirung, beziehungsweise 1/52 des Mangans. Berücksichtigt man, dass ich die Einrichtung und Ausführung dieser Versuche (neben vielen andern Arbeiten und ohne Assistenz) in vier Tagen absolvirte, so wird man zugeben müssen, dass diese Manganbestimmungsmethode in Schnelligkeit und Genauigkeit sich mit den besten gewichtsanalytischen messen darf.

7. Analysen technischer Producte.

Um noch einige Beispiele der Anwendbarkeit dieser Methode in der hüttenmännischen Analyse zu geben, theile ich in Folgendem die Resultate mit, welche ich bei der Untersuchung von drei Ferromangansorten erhielt, die mir aus der Probesammlung des hiesigen Vereins für Gussstahlfabrikation gütigst zugestellt waren.

Es wurden die unter Spalte A stehenden Mengen in Grammen abgewogen, mit Salzsäure aufgeschlossen, die Lösungen filtrirt und die Filtrate mit hinreichendem chlorsauren Kali zur Trockne verdampft, dann die Lösungen saturirt, das basische Sulfat aus 750 *cc* gefällt und 50 *cc* des Filtrats zur Manganbestimmung genommen. Zur Lösung des Mangansuperoxyds wurden die unter B stehenden *cc* Antimonlösung verwendet und zum Austitriren die unter C stehenden *cc* Permanganatlösung. Die Spalte D gibt die dem erhaltenen MnO_2 oxydationsäquivalente Menge *cc* Permanganat, E den Procentgehalt an Mangan, F den durch einen anderweitigen Titrirversuch festgestellten Eisengehalt, G die Procente sonstiger Bestandtheile als Rest. Alle gebrauchten Lösungen waren identisch mit den zu den vorigen Versuchen verwendeten.

Nr. der Probe.	A. Angewendetes Gewicht *g*	B. Chlorantimon *cc*	C. Perm. *cc* zum Austitriren.	D. Perm. *cc* äquivalent	E. Mangan %	F. Eisen %	G. Rest.
I	1,9969	15	9,48	19,96	42,56	41,14	16,30
II	2,0003	20	11,57	27,68	58,89	33,85	7,26
III	1,9996	15	12,65	16,79	35,75	58,12	6,13

Vollständige Analysen waren leider nicht vorhanden, und fehlte es mir auch an Zeit, solche auszuführen. Es wurde mir aber mitgetheilt, dass die Manganbestimmung von I nicht mehr zu verificiren sei; die Probe II habe im Durchschnitt der Ladung 60 % ergeben, Nr. III solle 35—37 % enthalten.

Von Stahlsorten habe ich viele hunderte auf Mangan untersucht, aber nur eine manganfrei gefunden. Dies war eine Probe echten Ostindischen Wootz-Stahls, welche ich durch die Güte des Hrn. Professor Rammelsberg aus der Sammlung der königl. Gewerbe-Akademie erhielt. In allen angeblich manganfreien Roheisensorten habe ich nach obiger Methode stets noch eine quantitativ genau bestimmbare Menge Mangan gefunden.

Bochum, im August 1878.

Quantitative Bestimmung von Niederschlägen ohne Filtriren, Auswaschen und Trocknen derselben.

Von

Richard Popper.

(Fortsetzung und Schluss).

Im Folgenden bringe ich die leider verzögerte Fortsetzung einer im Jahrgange **16** (1877) dieser Zeitschrift Seite 157—171 von mir veröffentlichten Abhandlung. Der damals erschienene Theil derselben hatte ein Verfahren dargestellt, mit Hülfe dessen es möglich wurde, jeden Niederschlag sofort nach seiner Fällung ohne irgend welche Manipulation (wie Filtriren, Auswaschen, Trocknen, Glühen u. dergl.) quantitativ zu bestimmen.

Der Niederschlag wurde hierbei (nachdem durch eine ziemlich einfache Hebervorrichtung*) die über ihm befindliche Flüssigkeit abgehoben worden) in ein Pyknometer gespült, dieses hierauf mit der abgehobenen Flüssigkeit angefüllt und gewogen.

Aus dem gefundenen Werthe und dem Gewichte des mit der Flüssigkeit allein angefüllten Pyknometers ergab sich nun folgende Gleichung

$$G = g + N - \frac{N}{S} s$$

und hieraus für das Gewicht des Niederschlags

$$N = \frac{S}{S - s} (G - g),$$

wo N den Niederschlag, S sein als bekannt vorausgesetztes spec. Gewicht,

---

*) Siehe unten in den Genauigkeitsregeln.

s das ebenfalls leicht zu findende spec. Gewicht der neben demselben befindlichen Flüssigkeit, g das Gewicht des mit der Flüssigkeit angefüllten Pyknometers und G das des mit der Flüssigkeit und dem Niederschlage angefüllten darstellt. Das ganze Verfahren bestand mithin nur in zwei Wägungen und liess sich folglich in 4 bis 5 mal kürzerer Zeit ausführen, als die bisher gebräuchliche gewichtsanalytische Methode, ganz abgesehen von der weit grösseren Annehmlichkeit der Operationen.

Uebrigens wird sich in dieser Abhandlung zeigen, dass auch die Genauigkeit der der gewöhnlichen Gewichtsanalyse in den bei weitem meisten Fällen nicht im mindesten nachsteht und sogar dieselbe theilweise übertrifft.

Ich habe mich nun im Nachstehenden wesentlich darauf beschränkt, das spec. Gewicht der am häufigsten vorkommenden und der Maassanalyse am wenigsten zugänglichen Niederschläge*) zu ermitteln und gleichzeitig eine Methode anzugeben, mit Hülfe deren sich das spec. Gewicht jedes Niederschlages bei weitem schneller und sicherer bestimmen lässt, als bisher.

Am Schlusse der Abhandlung sind die schon früher veröffentlichten Genauigkeitsregeln nochmals in etwas vervollständigter Weise angeführt. Ich hielt dies für um so nöthiger, weil, wie ich schon öfters bemerkte, viele Chemiker, wenigstens Anfänger, solche Subtilitätsregeln als langweilig und nebensächlich übergehen, obwohl ihre Nichtbeobachtung das Missglücken der Analysen zur Folge haben muss, wofür dann freilich der Methode die Schuld aufgebürdet wird.

Wie sich in der ganzen bisherigen Ausführung gezeigt hat, spielt die Bestimmung des spec. Gewichts bei dem Verfahren eine grosse Rolle. Es wäre deshalb der leichteren Controle wegen, bei der nicht geringen Anzahl von Niederschlägen, wohl erwünscht, hierfür ebenfalls eine etwas bequemere Methode zu finden, wenn dies auch nicht gerade ein Bedürfniss genannt werden kann, da ja für jeden Niederschlag die spec. Gewichtsbestimmung nur einen Fundamentalversuch zu allen später mit demselben vorzunehmenden Analysen bildet.

Vergegenwärtigen wir uns wieder die Grundgleichung

$$G = g + N - \frac{N}{S} s,$$

*) Ausserdem der Thonerde, deren spec. Gewicht schon früher ermittelt worden war.



so ist leicht zu ersehen, dass wir ebenso, wie wir bei bekanntem spec. Gewicht den Werth N, d. i. das Gewicht des Niederschlags finden konnten, auch umgekehrt, sobald letzteres bekannt ist, sein spec. Gewicht bestimmen können.

Da es uns jedoch freisteht, für jeden Versuch eine bestimmte Menge krystallisirter Substanz anzuwenden, deren Gehalt an dem betreffenden Niederschlage wir mit Hülfe der Molecularformel leicht finden können, so ist obige Methode ohne Zweifel mit Leichtigkeit ausführbar.

Es würde sich hierbei ergeben, wenn wir die Gleichung auf S reduciren

$$\frac{N}{S}\,s = N - (G - g)$$

und hieraus

$$S = \frac{N - (G - g)}{N}\,.\,s$$

Bei dieser Art der Bestimmung des spec. Gewichtes wird die langwierige Operation des Auswaschens ebenfalls vollständig umgangen. Auch ist dieses Verfahren an Sicherheit dem früheren fast noch überlegen, denn es wird ganz unter denselben Umständen vorgenommen, in denen sich der Niederschlag bei der quantitativen Bestimmung befindet. Dadurch werden auch die Controlanalysen vollständig überflüssig, zumal diese Methode der Bestimmung des spec. Gewichtes ja bis auf die umgekehrte Rechnung mit der im früheren Theile dieser Abhandlung bei der Bestimmung der Thonerde angewandten Controlanalyse vollkommen identisch ist.

Führen wir nun die Anwendung desselben auf die einzelnen Körper vor.

Bestimmung des spec. Gewichts für Eisenoxydhydrat.

Das Eisen lässt sich zwar auf bequeme Weise maassanalytisch bestimmen, so dass hier, sobald es wenigstens nicht als Oxyd vorhanden ist, eine Bestimmung mit Hülfe des Pyknometers an sich ziemlich überflüssig sein würde.

Da jedoch die meisten in der Technik vorkommenden Thonerde-Verbindungen mehr oder weniger eisenhaltig sind, so werden wir bei einer Thonerdebestimmung durch Fällen mit Ammoniak sehr häufig einen von Eisenoxydhydrat begleiteten Niederschlag erhalten.

Letzteres lässt sich aber wie bekannt nur auf einem umständlichen Wege von der Thonerde trennen und würde deshalb deren Bestimmung

ausserordentlich erschweren. Wie wir in einem derartigen Falle die Menge der Thonerde mit Hülfe der spec. Gewichte beider Niederschläge dessenungeachtet ohne Mühe ermitteln können, habe ich in einer am Schlusse dieser Abhandlung dargelegten Analyse eines Gemisches verschiedener Substanzen genauer erörtert und beschränke mich deshalb vorläufig nur darauf, die bei der Ermittlung des spec. Gewichtes gefundenen Werthe in aller Kürze anzuführen.

Ich wendete für meine Versuche 24,5 *g* Mohr'sches Salz ($^1/_{16}$ Moleculargewicht) an und verbrauchte, nachdem dasselbe zu einem halben Liter gelöst worden, für jede einzelne Bestimmung 25 *cc* dieser Lösung. Nachdem sich mit Hülfe einer Chamäleonlösung von bekanntem Gehalt herausgestellt hatte, dass die angewandte Substanz vollkommen genau der Formel des Mohr'schen Salzes entspreche, fällte ich auf einander folgend in 4 mal 25 *cc* der obigen Flüssigkeit das Eisen als Eisenoxydhydrat.

Da mir nun die Menge des erhaltenen Niederschlags aus der Formel des Mohr'schen Salzes bekannt war, so konnte sein spec. Gewicht, wie schon erwähnt, ganz aus derselben Gleichung gefunden werden, aus welcher ich bei der Thonerdebestimmung die Menge des Niederschlags ermittelte. Es ergaben sich bei diesen Versuchen folgende Resultate:

1) Pykn. + Lösung + $Fe\,\Theta_3\,H_3 - \frac{Fe\,\Theta_3\,H_3}{S}\,s = 50{,}9810$ (Temp. 20,1°)

Pykn. + Lösung $= 50{,}7685$ (Temp. 20,4°)

Hieraus würde sich unter Berücksichtigung der Temperaturdifferenz*) ergeben:

$$Fe\,\Theta_3\,H_3 - \frac{Fe\,\Theta_3\,H_3}{S}\,s = 0{,}210.$$

$Fe\,\Theta_3\,H_3$ berechnet sich aus der angewandten Substanz zu 0,3345 und erhielte man folglich für S

$$S = \frac{0{,}3345}{0{,}3345 - 0{,}210} \cdot s = \frac{0{,}3345}{0{,}1245} \cdot \frac{50{,}769 - 9{,}381}{50{,}357 - 9{,}381}$$

$$= \frac{0{,}3345}{0{,}1245} \cdot \frac{41{,}388}{40{,}976}$$

worin 9,381 das Gewicht des leeren und 50,357 das des mit Wasser gefüllten Pyknometers darstellt.

*) Ueber den Einfluss der Temperatur und die sehr einfache Berechnung desselben, siehe „Genauigkeitsregeln".

Auf logarithmischem Wege ergibt sich hieraus:

$$S = 2{,}71.$$

$$\text{2) Pykn.} + \text{Lösung} + Fe\,\Theta_3\,H_3 - \frac{Fe\,\Theta_3\,H_3}{S}\,s = 50{,}6205$$

$$\text{Pykn.} + \text{Lösung} = 50{,}4060$$

(die Temperaturdifferenz ist hier schon berücksichtigt)

$$Fe\,O_3\,H_3 - \frac{Fe\,\Theta_3\,H_3}{S}\,s = 0{,}2145$$

woraus für S resultirt

$$S = \frac{0{,}3345}{0{,}1200} \cdot \frac{41{,}025}{40{,}976} = 2{,}79.$$

$$\text{3)} \quad P + L + Fe\,\Theta_3\,H_3 - \frac{Fe\,\Theta_3\,H_3}{S}\,s = 50{,}6290$$

$$P + L = 50{,}4215$$

$$Fe\,\Theta_3\,H_3 - \frac{Fe\,\Theta_3\,H_3}{S}\,s = 0{,}2075$$

und folglich

$$S = \frac{0{,}3345}{0{,}1270} \cdot \frac{41{,}040}{40{,}976} = 2{,}64.$$

$$\text{4)} \quad P + L + Fe\,O_3\,H_3 - \frac{Fe\,\Theta_3\,H_3}{S}\,s = 50{,}5885$$

$$P + L = 50{,}3755$$

$$Fe\,O_3\,H_3 - \frac{Fe\,\Theta_3\,H_3}{S}\,s = 0{,}2130$$

$$S = \frac{0{,}3345}{0{,}1215} \cdot \frac{40{,}994}{40{,}976} = 2{,}75.$$

Als mittlerer Werth aus den hier gefundenen Zahlen würde sich ergeben

$$S = 2{,}72.$$

Die Resultate stimmen bei diesem Körper allerdings weniger gut überein, als bei allen übrigen Niederschlägen. Gleichwohl kann die Methode auch hier noch nicht verworfen werden, sondern würde nur für genauere Bestimmungen nicht zweckmässig sein. Uebrigens werden diese Differenzen später eine Erklärung finden.

Bestimmung des spec. Gewichts für Baryumsulfat.

Der schwefelsaure Baryt dient bekanntlich zur Bestimmung zweier häufig bei Analysen vorliegenden Körper und zwar, wie dies schon in

seinem Namen liegt, sowohl zur Bestimmung der Schwefelsäure als auch zu der des Baryts, weshalb die nähere Untersuchung dieses Körpers ebenfalls nicht ohne Wichtigkeit sein dürfte.

Ich wog hierzu 48,8 g krystallisirtes Baryumchlorid ab ($^1/_5$ Moleculargewicht), fällte, nachdem dasselbe zu $^1/_4$ *l* gelöst worden, in vier Portionen zu je 25 *cc* den Baryt mit Schwefelsäure und bestimmte das spec. Gewicht der erhaltenen Niederschläge in der bisherigen Weise, wobei folgende Werthe resultirten:

1)
$$P + L + BaSO_4 - \frac{BaSO_4}{S}\, s = 54{,}0885$$
$$P + L = 50{,}460$$
$$BaSO_4 - \frac{BaSO_4}{S}\, s = 3{,}6285$$

Aus dem Gewichte der angewandten Krystalle ergibt sich das des Niederschlags zu 4,66 *g*, woraus wir für S erhalten

$$S = \frac{4{,}66}{4{,}66 - 3{,}6285} \cdot \frac{50{,}460 - 9{,}381}{40{,}976}$$

und hieraus

$$S = \frac{4{,}66}{1{,}0315} \cdot \frac{41{,}079}{40{,}976} = 4{,}529.$$

2)
$$P + L + BaSO_4 - \frac{BaSO_4}{S}\, s = 54{,}270$$
$$P + L = 50{,}647$$
$$BaSO_4 - \frac{BaSO_4}{S}\, s = 3{,}623$$

woraus für S resultirt

$$S = \frac{4{,}66}{1{,}037} \cdot \frac{41{,}266}{40{,}976} = 4{,}526.$$

3)
$$P + L + BaSO_4 - \frac{BaSO_4}{S}\, s = 54{,}139$$
$$P + L = 50{,}513$$
$$BaSO_4 - \frac{BaSO_4}{S}\, s = 3{,}626$$

$$S = \frac{4{,}66}{1{,}034} \cdot \frac{41{,}132}{40{,}976} = 4{,}524.$$

4)
$$P + L + BaSO_4 - \frac{BaSO_4}{S} s = 54{,}1995$$
$$P + L \qquad = 50{,}576$$
$$BaSO_4 - \frac{BaSO_4}{S} s = \quad 3{,}6235$$

$$S = \frac{4{,}66}{1{,}0365} \cdot \frac{41{,}195}{40{,}976} = 4{,}520.$$

Als mittleres spec. Gewicht würde sich hieraus ergeben
$$S = 4{,}525.$$

Vergleichen wir diese Resultate mit den schon vor mehreren Jahren von Rose gefundenen, (4,5229, 4,5312, 4,5209 und 4,5350, cf. Poggendorff's Annalen **73**, 16 und **75**, 409) so zeigt sich hier fast völlige Uebereinstimmung.

Bestimmung des spec. Gewichts für Quecksilbersulfid.

Zur Bestimmung des Quecksilbers wäre allerdings die scheinbar bequemste Methode die Fällung mit Zinnchlorür als metallisches Quecksilber. Jedoch würde dies eine von Salpetersäure freie Lösung desselben voraussetzen, welche Bedingung nur selten erfüllt werden kann, indem zur Aufschliessung aller Quecksilberlegirungen Salpetersäure angewendet werden muss.

Auch eine Fällung als Calomel ist nur ausnahmsweise zulässig, da Quecksilberoxydul-Verbindungen ohne Beimengungen von Oxyd nur in ganz vereinzelten Fällen vorkommen und die Erzeugung eines Niederschlags von Quecksilberchlorür durch Zusatz von phosphoriger Säure zu zeitraubend sein würde.

Ich fällte deshalb das Quecksilber als Sulfid und verfuhr dabei so, dass ich 27,1 *g* ($^1/_{10}$ Mol.) reine, über Schwefelsäure von jeder etwa anhängenden Spur Wasser befreite Sublimatkrystalle in einem halben Liter Wasser löste und für jeden Versuch 50 *cc* verwendete, wobei sich folgende Werthe ergaben·

1)
$$P + L + HgS - \frac{HgS}{S} s = 52{,}406$$
$$P + L \qquad = 50{,}400$$
$$HgS - \frac{HgS}{S} s = \quad 2{,}006$$

woraus für das spec. Gewicht resultirt
$$S = \frac{2{,}32}{0{,}314} \cdot \frac{41{,}019}{40{,}976}$$

In diesem Ausdruck stellt wieder 2,32 die Menge des aus der angewandten Substanz berechneten Quecksilbersulfids dar. Aus obigem Werthe erhalten wir

$$S = 7,396.$$

2)
$$P + L + Hg\,S - \frac{Hg\,S}{S}\,s = 52,3905$$
$$P + L = 50,3870$$
$$Hg\,S - \frac{Hg\,S}{S}\,s = 2,0035$$

und mithin

$$S = \frac{2,32}{0,3165} \cdot \frac{41,006}{40,976} = 7,336.$$

3)
$$P + L + Hg\,S - \frac{Hg\,S}{S}\,s = 52,4580$$
$$P + L = 50,4555$$
$$Hg\,S - \frac{Hg\,S}{S}\,s = 2,0025$$

folglich

$$S = \frac{2,32}{0,3175} \cdot \frac{41,075}{40,976} = 7,325.$$

4)
$$P + L + Hg\,S - \frac{Hg\,S}{S}\,s = 53,045$$
$$P + L = 51,047$$
$$Hg\,S - \frac{Hg\,S}{S}\,s = 1,998$$

$$S = \frac{2,32}{0,322} \cdot \frac{41,666}{40,976} = 7,327.$$

Aus allen diesen Resultaten würde sich als Mittelwerth ergeben

$$S = 7,346.$$

Bei einigen der hier vorgeführten Untersuchungen setzte ich absichtlich vor der Fällung Salpetersäure, Eisenchlorid und selbst geringe Quantitäten Königswasser zu, ohne dass dadurch bei genügender Verdünnung eine merkliche Abweichung bemerkbar gewesen wäre.

Jedoch dürfen diese Körper nur in kleinen Mengen zugegen sein, und ist es überhaupt bei Gegenwart derselben gerathen, die Lösung möglichst verdünnt anzuwenden, indem sonst, wie meine Untersuchungen

mehrfach ergaben, das Gewicht des gefällten Niederschlags durch den ausgeschiedenen Schwefel merklich erhöht wird.

Besonders auffällig zeigt sich diese Zunahme, wenn man nach dem Ausfällen das Becherglas mit dem darin Befindlichen längere Zeit sich selbst überlässt, indem während dessen fortwährend neue Schwefelmengen ausgeschieden werden.

Bestimmung des spec. Gewichts für Nickeloxydulhydrat.

Auch zur quantitativen Bestimmung des Nickels wählte ich die am meisten angewandte und auch zweckmässigste Art der Fällung, nämlich als Nickeloxydulhydrat. Nachdem deshalb 15,6 *g* ($^1/_{18}$ Mol.) schwefelsaures Nickeloxydul*) abgewogen und zu einem halben Liter verdünnt worden waren, verwandte ich ganz in der bisherigen Weise 4 mal 20 *cc* zur Untersuchung, wobei sich folgende Zahlen ergaben:

1)
$$P + L + Ni\,\Theta_2\,H_2 - \frac{Ni\,\Theta_2\,H_2}{S}\,s = 50{,}6705$$
$$P + L = 50{,}5115$$
$$Ni\,\Theta_2\,H_2 - \frac{Ni\,\Theta_2\,H_2}{S}\,s = 0{,}1590$$

und mithin

$$S = \frac{0{,}206}{0{,}047} \cdot \frac{41{,}130}{40{,}976} = 4{,}39.$$

Es stellt hierin wieder 0,206 das aus der angewandten Krystallmenge berechnete Gewicht des Niederschlags dar.

2)
$$P + L + Ni\,\Theta_2\,H_2 - \frac{Ni\,\Theta_2\,H_2}{S}\,s = 50{,}6280$$
$$P + L = 50{,}4700$$
$$Ni\,\Theta_2\,H_2 - \frac{Ni\,\Theta_2\,H_2}{S}\,s = 0{,}1580$$
$$S = \frac{0{,}206}{0{,}0480} \cdot \frac{41{,}089}{40{,}976} = 4{,}30.$$

---

*) Letzteres war allerdings nicht ganz frei von beigemengten Spuren Kobalt. Jedoch hatte ich mich durch eine vorher angestellte Gewichtsanalyse davon überzeugt, dass auch nach dem Versetzen einer Lösung desselben mit salpetrigsaurem Kali die gefundene Nickelmenge immer noch der Molecularformel des schwefelsauren Nickels ($Ni\,S\Theta_4 + 7$ aq.) entspreche.

3) $$P + L + Ni\,\Theta_2\,H_2 - \frac{Ni\,\Theta_2\,H_2}{S}\,s = 51{,}0990$$

$$P + L \qquad = 50{,}9405$$

$$Ni\,\Theta_2\,H_2 - \frac{Ni\,\Theta_2\,H_2}{S}\,s = 0{,}1585$$

$$S = \frac{0{,}206}{0{,}0475} \cdot \frac{41{,}559}{40{,}976} = 4{,}39.$$

Als Mittelwerth würden wir hieraus erhalten.

$$S = 4{,}36.$$

Bestimmung des spec. Gewichts für Bleisulfat.

Das Blei kommt sowohl in seinen Erzen, als auch in vielen technisch aus ihm gewonnenen Producten selten allein vor, sondern sind demselben meist eine grössere oder geringere Menge anderer Schwermetalle, wie Silber, Kupfer, Antimon u. a. beigemengt. Dasselbe wird deshalb fast immer als Sulfat gefällt, indem dies die beste Methode ist, um es von allen ihm beigemengten Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe zu trennen. Auch ich fällte aus diesem Grunde für meine Versuche das Blei in dieser Form. Zu diesem Zwecke wurden 33,2 *g* Bleinitrat abgewogen ($^1/_{10}$ Mol.) in einem Viertel-Literkolben gelöst und demselben mittelst einer Pipette 4 mal 25 *cc* entnommen.

Da es bekanntlich bei der Ausfällung des schwefelsauren Bleis zweckmässig ist, einen bedeutenden Ueberschuss von Schwefelsäure anzuwenden, indem dadurch die schon an sich geringe Löslichkeit des Bleisulfats bis zur absoluten Unlöslichkeit vermindert wird, so untersuchte ich zunächst, ob die hierdurch entstehende schwefelsäurehaltige Flüssigkeit sich durch Wärme in ähnlicher Weise wie Wasser (für 1° C. Zunahme 8 *mg* Gewichtsabnahme) ausdehne, und fand allerdings einen nicht unbeträchtlichen Unterschied, der für die Bestimmung des Bleisulfats eine kleine Complication nöthig machte. So ergab sich für eine Lösung, welche in 40 Raumtheilen Wasser 1 Raumtheil concentrirter englischer Schwefelsäure enthielt, bei einer Temperaturzunahme von 1° C. eine Gewichtsabnahme von 11 *mg*.

Um es nicht mit Lösungen von ungleichem Schwefelsäuregehalt zu thun zu haben, wodurch ja auch der Ausdehnungscoëfficient ein verschiedener geworden wäre, stellte ich mir eine Schwefelsäure her, welche auf 4 Volumina 1 Volumen $H_2\,S\Theta_4$ enthielt. Die vier Bleilösungen

wurden theils in Viertelliterkolben, theils in Literkolben gefällt,*) wozu ich von der in eben angeführter Weise verdünnten Schwefelsäure, je nach dem Raume der Gefässe, theils 25 theils 100 *cc* verwendete.

Da bei Anwendung eines derartigen Ueberschusses die Menge der zur Fällung verbrauchten Schwefelsäure verhältnissmässig ziemlich gering ist, so wurde auf diese Weise neben dem gefällten schwefelsauren Blei eine Lösung erhalten, welche ungefähr der obigen Verdünnung (1 Vol. H_2SO_4 in 40 Vol. Wasser) entsprach und deren Ausdehnungscoëfficient somit bekannt war.**)

Nachdem durch Schütteln der vier Messgefässe die in ihnen enthaltenen Lösungen vollkommen homogen geworden, nahm ich, sobald sich die Niederschläge genügend zu Boden gesetzt hatten, die vier Bestimmungen vor, wobei sich folgende Resultate ergaben:***)

1)
$$P + L + PbSO_4 - \frac{PbSO_4}{S} s = 53{,}9625$$
$$P + L \qquad = 51{,}412$$
$$PbSO_4 - \frac{PbSO_4}{S} s = 2{,}5055.$$

Aus dem Gewicht der angewandten Krystalle ergibt sich

$$PbSO_4 = 3{,}04\ g$$
$$S = \frac{3.04}{0{,}4895} \cdot \frac{42{,}031}{40{,}976} = 6{,}370.$$

2)
$$P + L + PbSO_4 - \frac{PbSO_4}{S} s = 53{,}975$$
$$P + L \qquad = 51{,}424$$
$$PbSO_4 - \frac{PbSO_4}{S} s = 2{,}551$$
$$S = \frac{3.04}{0.489} \cdot \frac{42{,}043}{40.976} = 6{,}379.$$

*) In letzterem Falle ging das Absitzen des Niederschlags langsamer von statten, weshalb die Anwendung einer verdünnten Lösung hier weniger rathsam ist.

**) Für technische Analysen, bei denen es weniger auf grosse Genauigkeit ankommt, würde der Zusatz eines Ueberschusses von Schwefelsäure und somit auch das Fällen in Messgefässen, sowie die Anwendung einer Säure von bestimmter Concentration überflüssig sein, da der Fehler höchstens 0,1—0,2% beträgt.

***) Zur Ausführung von derartigen subtileren Bleianalysen würde man also nur nöthig haben, sich eine Schwefelsäure von ungefähr der obigen Concentration

3)

$$P + L + Pb\,SO_4 - \frac{Pb\,S\Theta_4}{S}\,s = 53{,}9805$$

$$P + L \qquad = 51{,}428$$

$$Pb\,S\Theta_4 - \frac{Pb\,S\Theta_4}{S}\,s = 2{,}5525$$

$$S = \frac{3{,}04}{0{,}4875} \cdot \frac{42{,}047}{40{,}976} = 6{,}399.$$

4)

$$P + L + Pb\,SO_4 - \frac{Pb\,S\Theta_4}{S}\,s = 53{,}9700$$

$$P + L \qquad = 51{,}4195$$

$$Pb\,S\Theta_4 - \frac{Pb\,S\Theta_4}{S}\,s = 2{,}5505$$

$$S = \frac{3{,}04}{0{,}4895} \cdot \frac{42{,}037}{40{,}976} = 6{,}371.$$

Als mittleres spec. Gewicht würde sich hieraus ergeben

$$S = 6{,}380,$$

ein Werth, der mit sämmtlichen der gefundenen Zahlen sehr gut übereinstimmt.

Der Controle wegen wurden zwei der Bleiniederschläge, nach der Wägung im Pyknometer, in ein tarirtes Platinschälchen gebracht, die ihnen beigemengte Flüssigkeit verdampft, zuletzt durch Glühen die Schwefelsäure vollständig verjagt und das Schälchen mit seinem Inhalte gewogen.

Es ergab sich hierbei:

1) Schälch. $+ Pb\,SO_4 = 36{,}323$
Schälch. $= 33{,}284$
$Pb\,SO_4 = 3{,}039$

2) Schälch. $+ Pb\,SO_4 = 36{,}3225$
Schälch. $= 33{,}284$
$Pb\,S\Theta_4 = 3{,}0385$

Beide Werthe stimmen mit dem aus der Molecularformel berechneten völlig genügend überein.

Es würde natürlich die Grenzen dieser Abhandlung überschreiten, die spec. Gewichte aller erdenkbaren Niederschläge in dieser Weise zu

(1:4) herzustellen und den durch Zusatz eines Zehntels derselben zu circa $^9/_{10}$ der Lösung entstehenden Ausdehnungscoëfficienten gleich $^{11}/_8$ des sonstigen zu setzen.

bestimmen; jedoch würde das Verfahren für sie nicht weniger vortheilhaft sein, als für die oben behandelten, zumal bei den meisten derselben die existirenden maassanalytischen Methoden nur in beschränktem Maasse anwendbar und oft ziemlich langwierig sind (ganz abgesehen von der für alle Maassanalysen nöthigen Herstellung von Normalflüssigkeiten).

Quantitative Analyse eines aus drei Salzen zusammengesetzten Gemisches.

Es wird sich im Folgenden zeigen, dass auch die Trennung mehrerer Körper von einander, wie sie bei zusammengesetzten Substanzen nicht umgangen werden kann, fast immer mit völliger Vermeidung jeder Filtration ausführbar ist.

Zur Herstellung einer solchen zusammengesetzten Substanz verwandte ich hierbei 2,5 *g* Quecksilberchlorid, 1 *g* Eisenvitriol und 2,5 *g* Kalialaun.

Nach dem Lösen dieses Gemenges in Wasser und Versetzen desselben mit etwas Salzsäure fällte ich durch Einleiten von Schwefelwasserstoff sämmtliches in der Lösung befindliche Quecksilber als Sulfid. Die Lösung sammt dem darin enthaltenen Niederschlage wurde nun in einen Literkolben gebracht, dieser mit Wasser gefüllt und das Ganze nochmals durchgeschüttelt.

Nach dem Absitzen des Quecksilbersulfids hob ich hierauf mit der schon mehrfach erwähnten Hebervorrichtung die über demselben stehende Flüssigkeit ab und bestimmte den Niederschlag im Pyknometer.

Es ergab sich hierbei

$$P + L + HgS - \frac{HgS}{S} s = 52{,}4185 \text{ (Temp. } 18{,}9^0)$$

$$P + L \qquad = 50{,}578 \text{ (Temp. } 18{,}6^0)$$

$HgS - \frac{HgS}{S} s$ ergibt sich hieraus, wenn man die Temperaturdifferenz berücksichtigt, zu 1,8425 *g*. Das spec. Gewicht von HgS wurde oben zu 7,346 gefunden, während s sich zu $\frac{50{,}578 - 9{,}831}{40{,}976} = 1{,}005$ berechnet.*)

*) Wir begegnen hier wieder einem Umstande, welcher sich schon häufig in auffälliger Weise gezeigt hat, dass nämlich das spec. Gewicht der dem Niederschlage beigemengten Flüssigkeit nur wenig von 1 abweicht. Man kann dasselbe mithin für Analysen, in denen es weniger auf sehr grosse Genauigkeit

Die Menge des Quecksilbersulfids würde sich nun nach der schon früher aufgestellten Formel $N = \frac{S}{S-1} \cdot (G - g)$ ermitteln lassen, und ergibt sich aus derselben für das im Niederschlage enthaltene Quecksilber

$$Hg = \frac{S}{S-1} \cdot (G - g) \cdot \frac{200}{232} = \frac{7{,}346 \,.\, 1{,}8425}{6{,}341} \cdot \frac{200}{232},$$

woraus man auf logarithmischem Wege erhält

$$Hg = 1{,}840\, g$$

oder in Procenten des Gesammtgewichts ($6\, g$) ausgedrückt

$$\text{Quecksilber} = 30{,}67\,\%.$$

Berechnet man denselben Werth aus der zur Mischung verwendeten Quecksilberchloridmenge, so resultirt

$$\text{Quecksilber} = 30{,}75\,\%.$$

---

ankommt, fast immer gleich 1 setzen, wodurch die Rechnung bedeutend vereinfacht wird.

Man würde dann beispielsweise für die Menge des Quecksilbers erhalten

$$Hg = \frac{S}{S-1} \cdot \frac{200}{232} \cdot (G - g).$$

Nun besteht aber der ganze Complex

$$\frac{S}{S-1} \cdot \frac{200}{232}$$

aus lauter, für jede Quecksilberanalyse constanten Grössen und lässt sich deshalb in einen für jeden Fall constant bleibenden Coëfficienten (0,998) verwandeln.

Ganz dasselbe gilt selbstverständlich auch für die Analysen fast aller übrigen Niederschläge. Auch bei ihnen lässt sich in dem Ausdrucke

$$N = \frac{S}{S-1} \cdot \frac{m}{M} \cdot (G - g),$$

wo m und M die entsprechenden Moleculargewichte darstellen, der Complex $\frac{S}{S-1} \cdot \frac{m}{M}$ in einen für alle Fälle constanten Faktor zusammen schmelzen, der z. B. für die Bestimmung des Schwefelsäure (H_2SO_4) aus schwefelsaurem Baryt 0,529 wäre. Wir erhielten ferner für die Bestimmung des Nickels aus Nickeloxydulhydrat 0,822, für die des Bleis aus Bleisulfat 0,810 (ein bedeutender Schwefelsäureüberschuss würde hier allerdings, indem er das spec. Gewicht der Lösung sehr vergrösserte, die Genauigkeit sehr beeinträchtigen), für die des Eisens 0 828 und für die der Thonerde aus ihrem Hydrat 1,206.

Wir hätten hier also drei Multiplicationen und eine Division in eine einzige Multiplication verwandelt, was, wenn auch obige Rechnung mit Logarithmen ausgeführt werden kann, doch gewiss weniger Zeit in Anspruch nimmt. Ausserdem umgehen wir auch die besondere Berechnung des s.

Die Differenz zwischen beiden Zahlen ist, wie man bemerkt, eine sehr unbedeutende.

Aus der vom Niederschlage abgehobenen Lösung verwandte ich 800 *cc* zur Weiterbestimmung und konnte nun die in diesen 800 *cc* enthaltenen Mengen von Eisen und Thonerde, ohne einen merklichen Fehler zu begehen, als $^4/_5$ der wirklichen Mengen betrachten.

Das Volumen der beim Quecksilberniederschlage befindlichen Flüssigkeitsmenge betrug zwar streng genommen nicht 1000 *cc*, sondern musste hier das Volumen der vom Niederschlage verdrängten Flüssigkeit in Abzug gebracht werden, jedoch konnten die 1,84 *g* desselben bei seinem hohen spec. Gewichte von 7,346 nicht mehr als 0,25 *cc* verdrängen, wodurch der Werth $\frac{4}{5}$ in $\frac{800}{999,75}$ verwandelt wurde, welche geringe Aenderung nicht in Betracht kommt.

Die vorhandenen 800 *cc* wurden in zweimal 400 *cc* getheilt, in beiden der Schwefelwasserstoff durch Erhitzen verjagt und in der einen Hälfte, nachdem durch Rhodankalium die Abwesenheit von Eisenoxyd constatirt war, die Menge des Eisens mit Chamäleon bestimmt. In dem andern Theil der Lösung wurden, nach Oxydation derselben mit Salpetersäure, durch Zusatz von Ammoniak, Eisen und Thonerde als Oxydhydrate gefällt.

Bei der Eisenbestimmung entfärbte das vorhandene Eisenoxydul 29,9 *cc* Chamäleon, welche, da vorher festgestellt war, dass je 0,00272 *g* Eisen 1 *cc* Chamäleon reducirten, einem Eisengehalt von 29,9 . 0,00272 = 0,08133 *g* entsprachen.

Das durch Ammoniak gefällte Gemenge brachte ich, nachdem das Ganze wieder auf ein Liter verdünnt und die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit abgehoben worden, in's Pyknometer und erhielt hier folgende Werthe

$$P + L + Al\Theta_3H_3 + Fe\Theta_3H_3 - \frac{Al\Theta_3H_3}{S_1}s - \frac{Fe\Theta_3H_3}{S_2}s = 50,703$$

$$P + L = 50,513$$

$$Al\Theta_3H_3 + Fe\Theta_3H_3 - \frac{Al\Theta_3H_3}{S_1}s - \frac{Fe\Theta_3H_3}{S_2}s = 0,190$$

worin S_1 und S_2 die spec. Gewichte des Thonerde- und Eisenniederschlags darstellen.

In dieser Gleichung sind die Gewichte von $Al\Theta_3H_3$ und $Fe\Theta_3H_3$ unbekannt, jedoch können wir das des letzteren aus dem bei obiger

Titration gefundenen Werthe berechnen und würde sich dasselbe zu $0{,}08134 \cdot \frac{107}{56} = 0{,}1553\,g$ ergeben, wodurch in der ganzen Gleichung nur das Gewicht des Thonerdeniederschlags unbekannt bliebe, dieselbe mithin lösbar würde. *)

Setzen wir in derselben die für die einzelnen Grössen festgestellten Zahlenwerthe ein, so ergibt sich:

$$Al\,\Theta_3\,H_3 + 0{,}1554 - \frac{Al\,\Theta_3\,H_3}{2{,}214} \cdot 1{,}004 - \frac{0{,}1554}{2{,}72} \cdot 1{,}004 = 0{,}1900$$

und hieraus durch Zusammenziehung: $0{,}5465 \cdot Al\,\Theta_3\,H_3 = 0{,}0919$ oder auf Aluminium reducirt und in Procenten ausgedrückt

$$Al = 0{,}980\,\%.$$

Ebenso ergibt sich aus dem gefundenen Eisenwerthe

$$Fe = 1{,}356\,\%.$$

Diese Werthe müssen jedoch mit $\frac{10}{4}$ multiplicirt werden, da sie nur aus einem Theil der Lösung bestimmt wurden. Hierdurch erhalten wir:

Aluminium 2,45 % und Eisen 3,39 %.

Die zugesetzten Mengen Kalialaun und Eisenvitriol entsprechen den Werthen

Aluminium 2,41 % und Eisen 3,36 %.

Zum Ueberfluss bestimmte ich noch die in der Lösung vorhandene Schwefelsäure durch Fällen mit Chlorbaryum (wozu 800 *cc* der über dem Thonerde- und Eisenoxydniederschlage stehenden Flüssigkeit verwendet wurden) und fand hierbei

$$P + L + Ba\,S\Theta_4 - \frac{Ba\,S\Theta_4}{S}\,s = 51{,}469$$

$$P + L = 50{,}652$$

$$Ba\,S\Theta_4 - \frac{Ba\,S\Theta_4}{S}\,s = 0{,}817\ \text{**)}$$

woraus sich ergäbe

$$Ba\,S\Theta_4 = \frac{4{,}525 \cdot 0{,}817}{3{,}518},$$

*) In ähnlicher Weise könnte man z. B. auch Antimon und Zinn neben einander bestimmen. Man fällt beide erst als Sulfide aus, hierauf in einem andern Theile der Lösung als Metalle, bringt das ausgefällte Zinn mit verdünnter Salzsäure in Lösung, titrirt es mit Chamäleon u. s. w.

**) Nach der auf den vorhergehenden Seiten erwähnten Vereinfachung hätte man hier nur nöthig diesen Werth 0,817 mit dem constanten Coëfficienten 0,529 zu multipliciren, um die gesuchte Schwefelsäuremenge zu finden.

oder für die im Niederschlage befindliche Schwefelsäure berechnet

$$H_2SO_4 = \frac{4,525 \,.\, 0,817}{3,518} \cdot \frac{98}{233} = 0,442.$$

Diese Zahl müssen wir nicht nur mit $\frac{10}{4}$, sondern ausserdem mit $\frac{10}{8}$ multipliciren und erhalten so

$$H_2SO_4 = 1,3813$$

oder Schwefelsäure 23,02 %,

welcher Werth mit dem aus den Formeln des Eisenvitriols und Kalialauns berechneten (23,086 %) ebenfalls gut übereinstimmt.

Wie schon erwähnt, könnten selbst die bei der Untersuchung vernachlässigten Volumina der Niederschläge mit in Rechnung gezogen werden, sind aber fast nie von irgend welcher Bedeutung.

Selbstverständlich kann alles bisher Angeführte ausser zur Ermittelung des Gewichts irgend welcher Niederschläge auch zur Bestimmung von Rückständen verwendet werden. So würde z. B. in einer mit Schwerspath gemengten Farbe wie Mennige, chromsaures Blei, Zinkweiss und dergl. m. durch Behandeln derselben mit Salzsäure und Bestimmen des Rückstandes im Pyknometer sich leicht dessen Menge ermitteln und der Werth der Farbe danach bestimmen lassen.

Ein derartiges Verfahren muss auch dann eingeschlagen werden, wenn durch ein Reagens zwei Bestandtheile neben einander ausgefallen sind, die durch Lösung des einen von einander getrennt werden müssen; z. B. die Sulfide von Cadmium und Zinn durch Digeriren mit Schwefelammonium, oder SnS_2 und As_2S_3 durch Ammoniumcarbonat u. s. w.

Fast sämmtliche untersuchten Niederschläge zeigten, wie aus allem Bisherigen hervorgeht, selbst unter ganz verschiedenen Verhältnissen ein constantes spec. Gewicht, welches unsern Zwecken vollkommen genügt.

Bedenkt man überdies, dass sich unter den angeführten Niederschlägen gerade diejenigen befanden, bei welchen letzteres am zweifelhaftesten schien (z. B. das voluminöse Nickeloxydulhydrat und die noch voluminösere Thonerde), so kann man für fast alle übrigen, bei denen sich die Verhältnisse ja viel günstiger gestalten, wohl gewiss dasselbe voraussetzen. *)

*) Natürlich kann hier nicht von irgend welchen, doch nur selten für Analysen angewendeten, organischen Niederschlägen die Rede sein. Bei diesen wären allerdings kleine Schwankungen des spec. Gewichts nicht unmöglich.

Der einzige Niederschlag, bei welchem die Resultate kleine Abweichungen zeigten, war, wie schon erwähnt, das Eisenoxydhydrat; jedoch lässt sich dieser Umstand daraus erklären, dass bekanntlich die Zusammensetzung desselben von der aufgestellten Formel gewöhnlich etwas abweicht und es öfter weniger Hydratwasser enthält, als ihm nach dieser zukommen müsste, wodurch sich manchmal seine Zusammensetzung mehr der des in der Mineralogie bekannten Brauneisensteins nähert. Auch wird man deshalb leicht bemerken können, dass das gefällte Eisenoxydhydrat nicht immer eine und dieselbe Farbe besitzt, sondern letztere bald eine braune, bald eine mehr rothe Nüance annimmt.

Es ist mir nicht gelungen, die Ursachen dieser verschiedenen Färbungen endgültig festzustellen, denn die braune Farbe entstand nicht nur nach längerem Kochen, sondern oft auch schon bei der Fällung; jedoch sind die hierdurch hervorgerufenen Fehlerquellen nicht sehr bedeutend, sodass wenigstens für technische Zwecke und besonders für Bestimmung der Thonerde in Gegenwart einer nicht zu grossen Menge Eisen (welcher Fall häufig vorliegt) das Verfahren dessenungeachtet zu befriedigenden Resultaten führt.

Es muss noch erwähnt werden, dass bei der quantitativen Bestimmung eines Niederschlags mit nicht zu geringem spec. Gewicht (HgS; $BaSO_4$; $PbSO_4$; NiO_2H_2 u. s. w.) eine wirklich kleine Schwankung des letzteren von viel unwesentlicherem Einfluss auf die Genauigkeit des Resultats wäre, als es den Anschein hat; denn der durch diese Schwankung hervorgerufene Fehler schlägt sich nur auf das Gewicht der Flüssigkeitsmenge, welche vom Niederschlage verdrängt wird, und bildet dieses doch gewöhnlich nur einen kleinen Theil vom Gewichte des Niederschlags selbst. Man kann deshalb das spec. Gewicht fast aller Niederschläge als constant betrachten.*)

Sollte allerdings der Fall vorliegen, dass ein Niederschlag in zwei allotropen Modificationen ausfällbar ist, so wird eine erhebliche Differenz des spec. Gewichts unausbleiblich sein.

Letztere Eigenschaft zeigt z. B. der kohlensaure Kalk, welcher sowohl krystallinisch (als Kalkspath) als auch amorph ausfällt und häufig beide Modificationen gemischt enthält.

*) Auch die nicht unerheblichen Differenzen beim Eisenniederschlag rühren, wie schon erwähnt, nur von einer schwankenden Zusammensetzung, nicht von einem schwankenden spec. Gewichte her.

Die Untersuchung bestätigte auch, dass der kohlensaure Kalk für das Verfahren vollkommen unbrauchbar ist, indem sein spec. Gewicht im amorphen Zustande nicht unwesentlich höher gefunden wurde, als im krystallinischen.

Genauigkeitsregeln.*)

Theilweise unter dem Einflusse mancher missglückter Versuche gelangte ich allmählich zu folgenden Regeln für die Vermeidung von Fehlerquellen.**)

Die im Becherglase neben dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit muss in allen ihren Theilen vollkommen homogen sein.

Bei solchen Niederschlägen, welche nach dem Ausfällen gewöhnlich noch einige Minuten im Kochen erhalten werden, wie z. B. Thonerde, Eisenoxydhydrat, schwefelsaurer Baryt und Nickeloxydulhydrat u. a. tritt hierdurch von selbst eine Gleichmässigkeit der Lösung ein. Ganz dasselbe findet auch statt, wenn ein Körper durch Einleiten eines Gases, z. B. Schwefelwasserstoff, gefällt wurde, während man in allen übrigen Fällen genöthigt ist, durch mehrmaliges kräftiges Umrühren die Homogenität herzustellen.

Aus diesem Grunde ist es auch nicht vortheilhaft, wenn die neben dem Niederschlage befindliche Lösung eine grössere Menge fremder Bestandtheile enthält, die ihr spec. Gewicht bedeutend erhöhen und dadurch jede Ungleichmässigkeit derselben um so fühlbarer machen.

Die Anwesenheit grösserer Mengen eines fremden Bestandtheils, wie Salpetersäure, Schwefelsäure u. dergl. m., hätte ausserdem das Unangenehme, den Ausdehnungscoëfficienten der Lösung etwas zu erhöhen.

Es ist ferner für jede Bestimmung vortheilhafter, zuerst den Niederschlag ins Pyknometer zu bringen***) und erst nach Wägung desselben das Gewicht der Lösung festzustellen. Wollte man diese Operation umkehren, so könnte (besonders bei Lösungen mit höherem spec. Gewichte) die neben dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit, welche oft so gering ist, dass sie nur den Boden des Becherglases bedeckt, in der Zeit,

*) Die hier vorgeführten Regeln wirken trotz ihres scheinbar bedeutenden Umfanges nicht im mindesten verlangsamend auf den Gang der Analyse.

**) Speciellere Genauigkeitsregeln für die Bestimmung des Quecksilbers sind schon früher bei der Bestimmung des spec. Gewichtes des Hg S angeführt worden.

***) Selbstverständlich mit der zur Füllung des Pyknometers nöthigen Lösungsmenge.

wo sie sich selbst überlassen ist, leicht durch Verdunsten ihr spec. Gewicht etwas ändern, während bei der grösseren Menge der in der Spritzflasche befindlichen Flüssigkeit ein Verdunsten keinen merklichen Einfluss ausübt. Uebrigens ist es nicht zweckmässig, wenn zwischen Wägung des Niederschlags und Wägung der Lösung eine längere Zeit verfliesst, indem sonst die hier entstehenden Temperaturdifferenzen leicht mehrere Grade betragen könnten. Lassen sich nun auch dieselben in Rechnung ziehen, so ist doch der Ausdehnungscoëfficient nie völlig genau festgestellt, und würden sich hier die demselben anhaftenden kleinen Fehler multipliciren, zumal der Ausdehnungscoëfficient von Lösungen oft nur für kleine Temperaturintervalle mit dem des Wassers als gleich zu bebetrachten ist.

Die untere, wenn nöthig, durch Ausziehen etwas verengerte Mündung des Trichters, mit Hülfe dessen man hierbei den Niederschlag ins Pyknometer bringt, muss sich immer im oberen Theile des Pyknometerbauches befinden und darf nicht etwa nur den Hals dieses Instrumentes berühren, denn es kann sonst sehr leicht ein Verstopfen des Halses durch die Flüssigkeit eintreten, wodurch ein Verlust unvermeidlich würde.

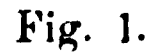


Fig. 1.

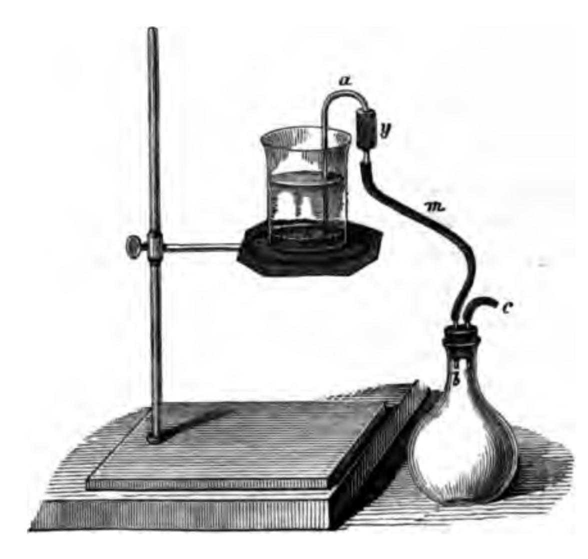


Fig. 1 zeigt uns den einfachen, schon im ersten Theil der Abhandlung vorgeführten Saugheberapparat, dessen Kolben zugleich den Kolben einer Spritzflasche darstellt. Diesen Apparat kann sich Jeder leicht selbst herstellen; derselbe dient, wie schon erwähnt, zum Abhebern der über dem Niederschlage befindlichen Flüssigkeitssäule.

Das Stativ, auf welchem sich das Becherglas mit Niederschlag und Lösung befindet, muss von vorn herein für alle Versuche so eingestellt,

werden, dass die obere Grenze des Niederschlags nicht mehr als 1—2 *cm* über dem unteren Ende der an dem Kolben befindlichen Röhre b liegt. Ausserdem ist es (besonders bei flockigen Niederschlägen) vortheilhaft, wenn das Becherglas etwas schief steht, sodass sich das Niveau des Niederschlags an der Stelle, wo die Röhre a eintaucht, am tiefsten befindet. Die Röhre a muss natürlich mit Hülfe des Korkes y an einem, ebenfalls am Stativ befindlichen Halter befestigt sein (der hier der Uebersichtlichkeit wegen weggelassen wurde). Durch diese Einstellung wird, sobald sich das Flüssigkeitsniveau dem unteren Ende von a nähert, der Lauf der Flüssigkeit sehr langsam, weshalb man die Röhre a, deren Mündung sich im Anfang 1—2 *cm* über dem Niederschlage befand, jetzt unbedenklich soweit herabschieben kann, dass dieser Zwischenraum nur noch wenige Millimeter beträgt, ohne dass bei dem jetzt so schwach gewordenen Zuge des Hebers eine einzige Flocke mit überginge. Diese Vorsichtsmaassregel ist bei schweren, pulvrigen Niederschlägen weniger nöthig.

Da man die Spritzflasche, an welcher die Hebervorrichtung angebracht ist, erst mehrmals mit der Lösung ausspülen muss, so ist es natürlich nöthig, dass sich während dessen ein kleines Becherglas daneben befindet, um mit diesem während des Ausspülens den continuirlich laufenden Flüssigkeitsstrahl auffangen zu können.

Sollte man die Mündung des Hebers aus Versehen dem Niederschlage zu weit genähert haben und deshalb gegen Ende der Operation bemerken, wie ein Theil des letzteren mit in demselben emporstiege, so kann man hier durch blosses Heben der Spritzflasche den äusseren Schenkel des Hebers verkürzen, wodurch sofort sämmtliche noch in demselben befindliche Flüssigkeit in das Becherglas zurücktreten und auf diese Weise ein Verlust umgangen würde.

Uebrigens wird man bei einiger Vorsicht diesen Fall leicht vermeiden können.

Es ist ferner zweckmässig für die Bestimmung irgend eines Körpers soviel von demselben anzuwenden, als sich bequem ins Pyknometer bringen lässt, sodass der Niederschlag nicht etwa nur den Boden desselben bedeckt; denn fast alle Fehlerquellen haben einen um so geringeren Einfluss, je grösser die Menge der angewandten Substanz ist.

Man wird bei genügender Beachtung dieser Regel besonders pulvrige Niederschläge mit sehr grosser Genauigkeit bestimmen können,

welche hier in vielen Fällen die der Filtrirmethode (wenn ich sie so nennen darf) noch übertrifft.

Da die Temperatur der Lösung bei der Bestimmung eine grosse Rolle spielt (es betrug z. B., wie schon erwähnt, für mein Pyknometer bei Erhöhung der Temperatur um 1° C. die Gewichtsabnahme 8 *mg*) *) so muss sie bis auf die Zehntel-Grade abgelesen werden. **)

Um dies mit Genauigkeit thun zu können, ist es erforderlich, dass die Thermometerkugel mindestens eine Minute im Pyknometer bleibe. ***)

Sollte man hierbei bemerken, dass die Temperatur am oberen Theile des Pyknometers um einige Zehntel von der unteren abweicht, wie dies hin und wieder vorkommen kann, so ist es am zweckmässigsten, aus beiden Temperaturen das Mittel zu nehmen.

Bei allen diesen Operationen darf man der Körperwärme wegen das Pyknometer (falls dasselbe nicht zwei Röhrenansätze haben sollte) so wenig wie möglich mit der Hand berühren, und ist es deshalb am besten, dasselbe auf ein Porzellanschälchen zu setzen, und, wenn nöthig, dieses statt des Pyknometers zu ergreifen.

Es muss ferner, da die Lösung im Becherglase nach dem Absitzen des Niederschlages meistens noch warm ist, dasselbe einige Minuten in kaltem Wasser abgekühlt werden, denn die Wärme der Lösung darf um nicht mehr als höchstens 2° von der Luftwärme differiren, indem sonst, noch bevor man die Temperatur im Pyknometer abliest, dasselbe sich an den Wänden abkühlen würde, während in der Mitte, wo sich die Thermometerkugel befindet, die Wärme noch etwas höher bliebe. Die Folge hiervon würde die Ablesung einer zu hohen Temperatur sein. †)

*) Man kann natürlich diese Gewichtsabnahme für 1° C. Temperaturzunahme sehr einfach bestimmen, indem man das Pyknometer erst mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur, dann mit um einige Grade erwärmtem Wasser füllt, wägt und die gefundene Gewichtsdifferenz durch die entsprechende Temperaturdifferenz dividirt.

**) Hierbei ist zu erwähnen, dass bei höherer Temperatur der Lösung, wie sie wohl an heissen Sommertagen nicht vermieden werden kann, auch der Ausdehnungscoëfficient ein grösserer ist. Derselbe würde bei einer Temperatur zwischen 20 und 25° C. $^5/_4$mal so gross sein, als für eine Wärme von 15 bis 20°, und bei einer Temperatur von 25—30° abermals mit $^5/_4$ multiplicirt werden müssen. (Die Bezeichnung Ausdehnungscoëfficient ist hier allerdings nicht im streng wissenschaftlichen Sinne gebraucht).

***) Ein mit kleinem Thermometer versehenes Pyknometer wäre hier nicht unzweckmässig.

†) Eine zu weitgehende Abkühlung würde natürlich den entgegengesetzten Fehler hervorbringen, wie zu grosse Wärme.

Es wäre deshalb auch nicht unvortheilhaft, wenn im Laboratorium ein besonderes Thermometer die Temperatur der Luft anzeigte.

Aus dem vorhin angeführten Grunde ist es auch zweckmässig, das Pyknometer, sobald sich der Niederschlag darin einigermaassen zu Boden gesetzt hat, sodass wenigstens der obere Theil dieses kleinen Gefässes von demselben freigeworden ist, nicht länger stehen zu lassen, sondern es jetzt zu füllen und zu wägen. Wenn auch hierbei die über dem Niederschlag im Pyknometer befindliche Flüssigkeit noch getrübt ist und deshalb beim Aufsetzen des Glasstopfens (welcher nur sanft aufgedrückt werden darf) die ausfliessenden Tropfen noch Spuren von dem ersteren enthalten, so hat dies auf die Genauigkeit so gut wie gar keinen Einfluss.

Den nach dem Aufsetzen des Stopfens auf dem Röhrenansatze befindlichen Tropfen entfernt man am besten mit dem Finger (nicht durch Saugen mit Fliesspapier) und lässt das Instrument alsdann in der bekannten Weise in einem Gefässe mit kaltem Wasser einige Minuten abkühlen, damit nicht durch die beim Abtrocknen desselben sich bildende Wärme ein Austreten der Flüssigkeit bewirkt werde.

Eine fernere Fehlerquelle würde entstehen, wenn man das Pyknometer mit dem darin Befindlichen in die Nähe einer Gasflamme setzen wollte, indem dieselbe ebenfalls die Temperaturerhöhung eines Theils der Flüssigkeit bewirken würde. Es muss deshalb, falls man am Abend arbeitet, darauf gesehen werden, dass das Messgefäss wenigstens 2—3 *m* von der vorhandenen Flamme entfernt ist.

Noch wäre zu erwähnen, dass viel auf ein subtil gearbeitetes und nicht zu kleines Pyknometer ankommt. (Dasselbe darf nicht unter 30 *cc* Rauminhalt besitzen). Dr. Geissler in Bonn liefert diese Instrumente in sehr zweckentsprechender Qualität.

Ein Pyknometer, welches einen Hals mit gekrümmtem Rand besitzt, wie ihn Fig. 2 im Durchschnitt zeigt, bewährt sich nicht gut, indem sich dasselbe an diesem Rande schlecht trocknen lässt. Man muss deshalb hier den Rand etwas abschleifen, sodass derselbe die in Fig. 3 dargestellte Form annimmt.

Da sich ferner das Trocknen eines Pyknometers mit Fliesspapier unbequem bewerkstelligen lässt, so ist es am besten, hierzu zwei Tücher zu verwenden. Man trocknet es erst mit dem einen so gut als möglich und entfernt mit dem andern kurz vor der Wägung die letzten Reste von Feuchtigkeit. Natürlich darf das zweite dieser Tücher, welches

immer eine gewisse Trockenheit besitzen muss, nie die Function des ersten übernehmen.

Ein Abkühlen der Lösung im Becherglase vor dem vollständigen Absitzen des Niederschlags ist unzulässig, indem letzteres dadurch wesentlich verlangsamt wird.

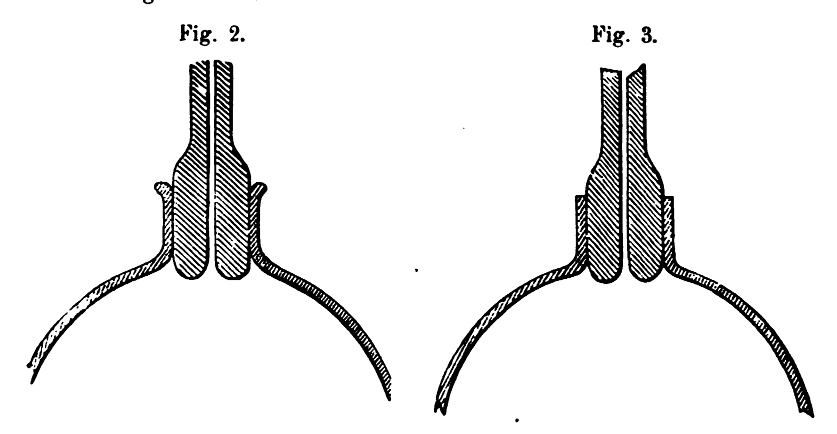


Fig. 2. Fig. 3.

Eine Regel, welche fast nur bei der Bestimmung der Thonerde beobachtet werden muss, ist ausserdem, dass die Flüssigkeitssäule nicht länger als 3 bis 6 Stunden über dem Niederschlage stehen bleiben darf, indem er eine (wenn auch geringe) Adhäsion auf die in der Lösung enthaltenen Salze ausübt, wodurch das spec. Gewicht der in seiner Nähe befindlichen Flüssigkeit etwas höher wird, als das der darüber stehenden.

Besonders auffällig zeigt sich diese Erscheinung in sehr salzreichen Lösungen.

Ferner ist für die Bestimmung des Bleisulfats zu erwähnen, dass man hier nie versäumen darf, den Niederschlag vor dem Einbringen in's Pyknometer mit der nach dem Abheben noch bei ihm befindlichen Flüssigkeitsmenge (die deshalb auch nicht zu gering sein darf) zu schütteln, sodass das Ganze beim Ausgiessen als weisse Flüssigkeit und nicht als Schlamm erscheint.

Wollte man diese Vorsichtsmaassregel ausser Acht lassen, so würden die von jenem Schlamm mechanisch eingeschlossenen Luftbläschen einen bedeutenden Gewichtsverlust verursachen.

Hütet man sich vor allen hier angeführten Fehlerquellen (was ja gar keine Schwierigkeiten verursacht, indem die Operationen dann ebenso rasch, ja fast noch schneller vor sich gehen, als wenn man dieselben

ausser Acht lässt), so werden die Resultate immer günstig ausfallen, wogegen sich bei allen Versuchen, in denen der eine oder der andere dieser Punkte vernachlässigt wurde, grössere oder geringere Differenzen herausstellten.

Dresden, im August 1878.

Quantitative Spectralanalyse.

Von

C. H. Wolff.

Unter Bezugnahme auf die in dieser Zeischrift **17**, 65 ff. mitgetheilten spectralanalytischen Bestimmungen verschiedener Indigosorten des Handels erlaube ich mir in Nachfolgendem weitere mit eben demselben dort näher beschriebenen Apparat ausgeführte quantitative Bestimmungen verschiedener anderer Stoffe folgen zu lassen.

Bestimmung minimaler Kobaltmengen als Kobaltrhodanür in alkoholischer Lösung.

Fügt man zu einer sehr verdünnten, möglichst neutralen, alkoholischen Lösung von Chlorkobalt oder salpetersaurem Kobaltoxydul eine alkoholische Rhodanammoniumlösung, so dass letztere vorwaltet, so erhält man je nach der Concentration und der Alkoholstärke eine mehr oder minder intensiv blaue Lösung von Kobaltrhodanür, die ein sehr charakteristisches Absorptionsspectrum, ähnlich demjenigen des blauen Kobaltglases, gibt. Dasselbe besteht aus einem breiten, stärkeren Absorptionsband zwischen B 82 C — C 90 D mit einem Maximum der Absorption bei C 47 D und einem schmalen, schwächeren Absorptionsstreifen bei D 12 E; die für quantitative Bestimmungen geeignetste, weil sensibelste Region ist C 39 D — C 55 D.

Zur Feststellung der Brauchbarkeit dieser Reaction für quantitative Bestimmungen von Kobalt wurde zunächst reines Kobaltmetall dargestellt durch Reduction von aus reinem schwefelsaurem Kobaltoxydul mit oxalsaurem Ammoniak gefälltem oxalsaurem Kobaltoxydul mittelst Glühens in reinem Wasserstoffstrom unter Steigerung der Temperatur nach beendigter Reduction. Das resultirende grau-schwarze, schwammige Kobaltmetall löste sich leicht und vollständig in verdünnter Salpetersäure.

Durch Auflösen einer genau gewogenen Menge dieses reinen Kobaltmetalles in Salpetersäure in einem Kolben, Verdampfen der erhaltenen Lösung in demselben bis fast zur Trockne und nachheriges Lösen des Rückstandes in Alkohol von 0,833 spec. Gewicht bei 15° C. wurde durch weiteres Verdünnen mit demselben Alkohol eine Lösung von salpetersaurem Kobaltoxydul erhalten, welche in 1 *cc* 0,000155 *g* metallisches Kobalt enthielt. Zur Bereitung nachfolgender Verdünnungen zur Bestimmung des Absorptionsverhältnisses für metallisches Kobalt, gemessen als Kobaltrhodanür in Region C 39 D — C 55 D, wurden je 10 *cc* der alkoholischen salpetersauren Kobaltlösung mit 10 *cc* alkoholischer Rhodanammoniumlösung, welche in 1 *cc* 0,075 *g* Rhodanammonium enthielt, versetzt und mit Alkohol bis zu 30—40 u. s. w. *cc* verdünnt.

Verdünnung $^1/_3$ — 1 *cc* = 0,00005167 Kobalt.
« $^1/_4$ — 1 *cc* = 0,00003875 «
« $^1/_5$ — 1 *cc* = 0,00003100 «
« $^1/_6$ — 1 *cc* = 0,00002584 «

Die Lichtstärkebestimmungen, deren Extinctionscoëfficienten, sowie das aus diesen und dem Gehalte berechnete Absorptionsverhältniss sind für diese vier verschiedenenen Concentrationen nun folgende:

Rutherford Prisma. Region C 39 D — C 55 D.

Gehalt der Lösung an Kobalt in 1 *cc* in Gramm. a.	Verdünnung. b.	Uebrigbleibende Lichtstärke in 1 *cm* dicker Schicht. c.	Extinctions-coëfficient. d.
0,00005167	$^1/_3$	0,165	0,78252
0,00003875	$^1/_4$	0,260	0,58503
0,00003100	$^1/_5$	0,340	0,46853
0,00002584	$^1/_6$	0,408	0,38934
0,00014726			2,22542

Das aus Vorstehendem zu berechnende Absorptionsverhältniss für Kobalt ist demnach

$$\frac{a}{d} = \frac{0,00014726}{2,22542} = 0,00006617 = \log: 0,82066 - 5.$$

Aus dem Absorptionsverhältniss und den Extinctionscoëfficienten berechnet ergeben sich für den Gehalt der verschiedenen Concentrationen folgende Gehalte an Kobalt für 1 *cc*.

Verdünnung $^1/_3$ = 0,0000517 anstatt 0,00005167
« $^1/_4$ = 0,0000387 « 0,00003875

Verdünnung $^1/_5$ = 0,00003098 anstatt 0,00003100
« $^1/_6$ = 0,00002574 « 0,00002584

Nachfolgende beide Analysen wurden nun mit Hülfe des für Kobalt gefundenen Absorptionsverhältnisses ausgeführt.

Nr. I. 25 *cc* einer sehr verdünnten wässerigen Lösung von salpetersaurem Kobaltoxydul, entsprechend einem Gehalt von 0,0003100 Kobaltmetall, wurden in einem kleinen Kolben vorsichtig zur Trockne verdunstet, der Rückstand in Alkohol von 0,833 spec. Gewicht gelöst, mit alkoholischer Rhodanammoniumlösung versetzt und mit Alkohol bis zu 8,5 *cc* verdünnt.

Lichtstärke 0,280. Extinctionscoëfficient 0,55285. Volum 8,5 *cc*. Gefunden sind demnach 0,55285 × 0,00006617 × 8,5 = **0,0003109** Kobalt.

Nr. II. 3 *qcm* eines Blumenblattes der sogenannten Barometerblumen (mit Chlorkobaltlösung getränktes Baumwollenzeug) wurden in kleine Stücke zerschnitten in einem Reagensglase mit etwas Wasser, dem ein Tropfen Salzsäure zugesetzt worden war, wiederholt ausgekocht, die vereinigten Auszüge in einer kleinen Kochflasche zur Trockne eingedampft, der Rückstand in Alkohol gelöst, alkoholische Rhodanammoniumlösung zugesetzt und mit Alkohol bis auf 25 cc verdünnt.

Lichtstärke 0,226. Extinctionscoëfficient 0,64590. Volum 25 *cc*. Mithin sind in den 3 *qcm* enthalten:

0,64590 × 0,00006617 × 25 = **0,0010685** metallisches Kobalt.
1 *qcm* des Blumenblattes enthält demnach:

0,0003562 metallisches Kobalt = **0,000777** Kobaltchlorür.

Da nun aber zur Füllung des kleinen Absorptionsgefässes 2 *cc* Flüssigkeit ausreichen, so würden bei subtiler Arbeit 25 *qmm* des Blumenblattes zur Bestimmung des Kobaltgehaltes desselben genügt haben.

Es ist durchaus erforderlich für vorstehende Versuche einen Alkohol von oben angegebener, genau gleich bleibender Stärke zu verwenden, da eine alkoholische Kobaltrhodanürlösung je nach dem Procentgehalte des dazu verwendeten Alkohols verschieden intensiv blau gefärbt ist. T. T. Morrell*) gründet bekanntlich auf die Eigenschaft des Kobaltrhodanürs in verdünnter wässeriger Lösung fast farblos, in alkoholischer Lösung je nach dem Procentgehalte des Alkohols mehr oder weniger intensiv

*) Diese Zeitschrift **16**, 251; Pharmaceut. Centralhalle **17**, 394.

blau gefärbt zu erscheinen, eine colorimetrische Bestimmung des Alkohols, und ist es ihm unter Anwendung seiner Methode möglich gewesen, in Mischungen die Weingeistmenge bis auf $^1/_4$ % rasch colorimetrisch zu ermitteln. Vielleicht liesse sich dafür eine Formel berechnen, um diese Bestimmungen durch quantitative Spectralanalyse ausführen zu können.

Selbstverständlich ist es bei allen Bestimmungen des Kobaltes als Kobaltrhodanür unerlässlich, dass sämmtliche Materialien absolut eisenfrei sind; der geringste Eisengehalt würde die Reaction stören.

Bestimmungen von Kupfer und dessen Salzen als Kupferoxydammoniak.

Professor K. Vierordt hat schon in seinem Werke »Die Anwendung des Spectralapparates etc.« Tübingen, 1873, pag. 99 u. f. eine eingehende Bestimmung und Prüfung des Absorptionsspectrums des schwefelsauren Kupferoxydammoniaks gegeben. Derselbe verwandte dazu Lösungen von schwefelsaurem Kupferoxydammoniak, welches Salz bekanntlich in wässerigen Lösungen keine grosse Verdünnung ohne rasch eintretende Zersetzung verträgt. Es wurden die Versuche nun in der Weise abgeändert, dass als Ausgangspunkt aller folgenden Bestimmungen eine Normallösung von schwefelsaurem Kupferoxyd diente (1 Aequiv. $CuO, SO_3 + 5$ aq. in Grammen zu 1000 *cc*), wovon zunächst durch Vermischen von 10 *cc* Normalkupferlösung mit 5 *cc* NH_3 von 0,960 spec. Gew. und Verdünnen bis 100 *cc* eine $^1/_{10}$ Normalkupferoxydammoniaklösung bereitet wurde. Zur Darstellung der übrigen Verdünnungen wurde diese Lösung mit ammoniakhaltigem Wasser (5 *cc* : 100 *cc*) verdünnt, wodurch bei den vorgenommenen Verdünnungen jede Zersetzung in basische Verbindungen vermieden wurde. Das schwefelsaure Kupferoxyd war aus auf galvanischem Wege reducirtem metallischem Kupfer durch Auflösen in reiner Schwefelsäure bereitet unter Zusatz von zur Oxydation nöthiger Salpetersäure; die erhaltenen Krystalle wurden wiederholt umkrystallisirt und schliesslich das Salz durch gestörte Krystallisation in Form von feinem Krystallmehl dargestellt, welches durch Absaugen auf einem Glastrichter mittelst der Luftpumpe von aller Mutterlauge befreit wurde. Es ist dies eine sehr angenehme Form des Salzes, welche ich nur bestens empfehlen kann; ein in ähnlicher Form in grösseren Mengen vor ca. sieben Jahren dargestelltes reines schwefelsaures Eisenoxydul hat sich noch bis heute unverändert gehalten.

1 *cc* Normalkupferoxydammoniaklösung in nachfolgenden Verdün-

nungen entspricht aequivalenten Mengen von Kupfer, schwefelsaurem Kupferoxyd und Eisen:

Verdünnung.		$CuO, SO_3 + 5$ aq.		Cu.		Fe.
$^1/_{20}$	=	0,006236	=	0,001596	=	0,001400
$^1/_{30}$	=	0,004157	=	0,001057	=	0,000935
$^1/_{40}$	=	0,003118	=	0,000793	=	0,000700

Bestimmung des Absorptionsverhältnisses für schwefelsaures Kupferoxyd, gemessen als Kupferoxydammoniak in Region C 62 D — C 82 D.

Gehalt an $CuO, SO_3 + 5$ aq. in 1 *cc* der Lösung in Grammen.	Verdünnung.	Uebrigbleibende Lichtstärke in 1 *cm* dicker Schicht.	Extinctions-coëfficient.
a.	b.	c.	d.
0,006236	$^1/_{20}$	0,167	0,77729
0,004157	$^1/_{30}$	0,304	0,51713
0,003118	$^1/_{40}$	0,410	0,38722
0,013511			1,68164

Das zu berechnende Absorptionsverhältniss für $CuO, SO_3 + 5$ aq. ist demnach $\frac{a}{d} = \frac{0,013511}{1,68164} = 0,008034 = \log: 0,90495 - 3.$

Das für metallisches Kupfer zu berechnende Absorptionsverhältniss würde demnach sein:

$$\frac{0,003446}{1,68164} = 0,002049 = \log: 0,31158 - 3.$$

Mit Hülfe des für $CuO, SO_3 + 5$ aq. und Cu gefundenen Absorptionsverhältnisses wurden nun nachfolgende Bestimmungen ausgeführt:

Nr. I. **0,1092** *g* $CuO, SO_3 + 5$ aq. wurden in Wasser gelöst, mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt und bis auf 20 *cc* verdünnt.

Lichtstärke 0,210. Extinctionscoëfficient 0,67779. Volum 20 *cc*. Daraus berechnet sich: $0,67779 \times 0,008034 \times 20 =$ **0,10892** CuO, SO_3.

Nr. II. **0,0382** *g* reines, reducirtes, metallisches Kupfer wurden in verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von Salpetersäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak übersättigt und bis 40 *cc* verdünnt.

Lichtstärke 0,345. Extinctionscoëfficient 0,46219. Volumen 40. Es sind demnach gefunden: $0,46219 \times 0,002049 \times 40 =$ **0,037884** Cu.

Nr. III. **0,0848** *g* desselben reinen Kupfers wurden in der angegebenen Weise in Lösung gebracht, mit Ammoniak übersättigt und bis auf 90 *cc* verdünnt.

Lichtstärke 0,348. Extinctionscoëfficient 0,45843. Volumen 90. $0,45843 \times 0,002049 \times 90 =$ **0,084546** Cu.

Besonders würde diese Art der Bestimmung zu empfehlen sein, wo es sich um genaue quantitative Ermittelung minimaler Kupfermengen in Nahrungs- und Genussmitteln handelt, wie solche theils durch absichtlichen Zusatz oder Unachtsamkeit sich vorfinden können in Speisen, eingemachten Früchten, Essig etc., theils auch einen integrirenden Theil der Nahrungsmittel selbst bilden, wie dies z. B. nach den Untersuchungen des Herrn Dr. Skalweit bei verschiedenen Handelssorten der Cacaobohnen der Fall ist, wie bei Caracas-Cacao, wo entschieden die dortigen Bodenverhältnisse von Einfluss sind. Vortreffliche Dienste würde zur Abscheidung des Kupfers aus dem durch Säuren aufgelösten Aschenrückstand derartiger Stoffe in geeigneter Weise die Elektrolyse leisten. Man erhält alles Kupfer nach genügend langer Einwirkung des Stromes als metallischen Ueberzug auf dem als Kathode dienenden Platinblech; letzteres wird alsdann in einem Reagensglase mit wenigen Tropfen Salpetersäure zur Lösung des Kupfers befeuchtet, mit Wasser abgespült, die erhaltene Lösung mit Ammoniak übersättigt und in einem kleinen graduirten Cylinder genügend verdünnt.

Als Beispiel mag nachstehende Bestimmung gelten:

10 *cc* einer sehr verdünnten Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd enthaltend **0,006344** Cu wurden unter Zusatz von zehn Tropfen verdünnter Schwefelsäure in einem kleinen, circa 9 *cm* hohen und 2 *cm* weiten Cylinder unter Anwendung von zwei schmalen Platinblechen als Elektroden der Elektrolyse unterworfen. Den zur Zersetzung nöthigen elektrischen Strom entnahm ich der Leitung meines Haustelegraphen, dessen Batterie (vier Meidinger Elemente) allerdings, weil seit einem Jahre nicht gereinigt, nur noch eine sehr geringe Stromstärke zeigte. Nach ca. zwei Stunden war die Abscheidung des Kupfers beendigt. Man kann sich von der beendigten Ausfällung leicht überzeugen, indem der über der Flüssigkeit hervorragende blanke Theil der Kathode etwas tiefer in dieselbe eingesenkt wird; derselbe darf sich nach einiger Zeit bei geschlossenem Strome nicht mehr mit Kupfer überziehen, sondern muss blank bleiben, anderenfalls muss die Einwirkung des Stromes noch fortdauern. Das Platinblech mit dem Kupferüberzuge wurde darauf in einem Reagensglase mit einigen Tropfen Salpetersäure befeuchtet, worin sich das Kupfer leicht und vollständig löste, mit Wasser abgespült, die erhaltene Lösung mit Ammoniak übersättigt und in einem kleinen graduirten Cylinder bis **5** *cc* verdünnt.

Lichtstärke 0,240. Extinctionscoëfficient 0,61979. Volum 5. $0,61979 \times 0,002049 \times 5 = \mathbf{0,006350}$ Cu.

Bestimmung von metallischem Eisen als Kupferoxydammoniak gemessen, durch Reduction aequivalenter Mengen von Kupfersalzen.

Von der bekannten Thatsache ausgehend, dass aequivalente Mengen metallischen Eisens aequivalente Mengen Kupfer aus Kupfersalz-Lösungen fällen, wurde im Nachfolgenden der Versuch unternommen, in wie fern dieser Vorgang zur Bestimmung des Gehaltes an metallischem Eisen in dem Ferrum pulverat. und Ferrum hydrogenio reduct. der Apotheken anwendbar ist.

Das Absorptionsverhältniss für metallisches Eisen als Kupferoxydammoniak in Region C 62 D — C 82 D gemessen ist demnach:

$$\frac{0,003035}{1,68164} = 0,001805 = \log: 0,25642 - 3.$$

Es wurde in derselben Weise verfahren, wie dies von Professor K. Vierordt in seiner »Quantitativen Spectralanalyse« pag. 119 u. f. bei Bestimmung des Traubenzuckers geschehen war.

Ein eigenthümliches Zusammentreffen, auf das ich hier aufmerksam zu machen mir erlaube, ist es, dass das von Professor K. Vierordt bei Bestimmung des Traubenzuckers, gemessen als Fehling'sche Kupferlösung in C 65 D — C 80 D, für diesen gefundene Absorptionsverhältniss ebenfalls in der Zahl 0,001805 seinen Ausdruck findet. Ein bestimmtes Volumen einer Kupferlösung, in diesem Falle 10 *cc* Normalkupferlösung, wird durch eine beliebige, aber zur Fällung sämmtlichen Kupfers unzureichende Menge Eisen zersetzt und der Kupfer- resp. Eisengehalt der restirenden Flüssigkeit bestimmt; dieser subtrahirt von dem ursprünglichen bekannten Eisenaequivalent der Kupferlösung gibt das in der genommenen Eisenmenge enthaltene metallische Eisen.

Nach vielen vergeblichen, in mannigfacher Weise abgeänderten Versuchen, wurde nachstehendes Verfahren als das zweckmässigste erkannt und demgemäss bei den später folgenden Bestimmungen angewandt:

Die genau abgewogene Eisenmenge wird in einen kleinen cą. 25 *cc* fassenden Kolben geschüttet, darauf 10 *cc* Normalkupferlösung und zehn Tropfen verdünnte Schwefelsäure (1:5) hinzugefügt, der Kolben alsdann mit einem gut schliessenden Gummistopfen verschlossen und unter öfterem Umschütteln 2—3 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur macerirt. Darauf wird der Inhalt des Kolbens durch einen in einem kleinen Trichter

befindlichen, ziemlich fest zusammengedrückten, entfetteten Baumwollenbausch in einen anderen 50 *cc* fassenden Kolben, der am Halse eine Marke trägt, filtrirt, der Rückstand im Kolben wiederholt mit kleinen Mengen Wasser ausgewaschen und dieses ebenfalls durch das Baumwollenfilter gegossen. Es geht auf diese Weise nicht die geringste Menge verloren und der Baumwollenbausch genügt, wenn gehörig zusammengedrückt, um alles reducirte Kupfer und das beim Ferrum reductum zurückbleibende Eisenoxyduloxyd zurückzuhalten.

Die jetzt circa 30 *cc* betragende Flüssigkeitsmenge wird in dem Kolben selbst über einer kleinen Gasflamme mit untergelegtem Drahtnetz verkocht — wenn Trübung eintritt unter Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure — bis auf ungefähr 6—7 *cc* Rückstand, dieser durch Hinzufügen von 15—20 Tropfen Salpetersäure oxydirt, darauf noch einige Minuten gekocht und dann erkalten gelassen. Dem erkalteten Inhalt des Kolbens werden jetzt vorsichtig durch Hinunterfliessenlassen an der Wandung des Kolbens 5 *cc* concentrirtes Ammoniak von 0,910 spec. Gew. hinzugefügt, dieser sofort mit einem Gummistopfen verschlossen und das Ganze dann tüchtig und anhaltend durchgeschüttelt. Auf diese Weise wird alles vorhandene Eisen als Eisenoxydhydrat abgeschieden und das Kupfer bleibt als Kupferoxydammoniak in Lösung. Die Trennung des Eisens vom Kupfer ist in dieser Weise ausgeführt mit Bezug auf die in Betracht kommenden Mengen eine genügend vollständige, wie Versuche mit minimalen Kupfermengen bei relativ grossem Eisenüberschuss ergeben haben. Der Kolben wird alsdann bis zur Marke (50 *cc*) mit Wasser aufgefüllt und der Inhalt nach erfolgtem Absetzen durch ein kleines, trocknes Filter filtrirt. Die Verdünnung weniger Cubikcentimeter mit Wasser zur Erzielung einer Flüssigkeit von passender Lichtstärke (0,200—0,300) geschieht, wenn nöthig, am besten in einem kleinen, in $^1/_{10}$ Cubikcentimeter getheilten, 10 *cc* fassenden Cylinder und ergibt die Multiplication der Verdünnungszahl mit 50 alsdann das Gesammtvolumen.

Die vorzunehmende Rechnung ist nun folgende: Es sei e der Extinctionscoëfficient der Normalkupferlösung, 0,028 das Eisenäquivalent derselben, v′ das Volumen der angewandten Normalkupferlösung, so ist 0,028 . v′ das Eisenäquivalent der letzteren. Das Gesammtvolumen der Flüssigkeit nach der Reduction, Zusatz von Ammoniak und Verdünnung sei v″, der Extinctionscoëfficient derselben e′. Es soll gefunden werden das Eisenäquivalent X von v″; dieses, subtrahirt von dem bekannten

Eisenäquivalent von v′, ergibt den Gehalt an metallischem Eisen in der angewandten Eisenmenge.

Also ist $X = \frac{0,028}{e} \cdot v'' \cdot e'$ oder auch, da $\frac{0,028}{e}$ als das Absorptionsverhältniss für Eisen, eine Constante ist, $X = 0,001805 \cdot v'' \cdot e'$.

Es wurden zunächst Versuche mit dem Ferrum pulverat. der Apotheken angestellt, dessen Gesammteisengehalt auf anderem Wege zu 98,70 % gefunden war, doch war es trotz mannigfach abgeänderter Versuche nicht möglich, alles Eisen durch die Kupferlösung zu zersetzen; bessere und genügend genau übereinstimmende Resultate lieferten die Analysen des Ferrum reductum, bedingt wohl durch die feinere Vertheilung des Eisens. Man darf jedoch nicht vergessen, dass die folgenden Bestimmungen sogenannte Restanalysen sind, daher mit allen unvermeidlichen Fehlern solcher behaftet.

Bestimmung des Eisens im Ferrum pulverat.

Nr. I. **0,2514** Ferr. pulver. von 98,70 % Eisen = **0,2481** Eisen
10 *cc* Normalkupferlösung.

Lichtstärke 0,320. Extinctionscoëffic. e′ = 0,49485. v″ = 50 *cc*.

e′ = 0,49485 = log: 0,69447 — 1
v″ = 50 = log: 1,69897
0,001805 = log: 0,25642 — 3
log: 0,64986 — 2.

Eisenäquivalent der 10 *cc* Kupferlösung = 0,28000
log: 0,64986 — 2 = 0,04465
0,23535

0,2481 gaben 0,23535 = 94,80 %.

Nr. II. **0,1516** Ferr. pulver. von 98,70 % = **0,1497** Eisen
10 *cc* Normalkupferlösung.

Lichtstärke 0,313. Extinctionscoeffic. 0,50446. v″ = 150 *cc*.

e′ = log: 0,70283 — 1
v″ = log: 2,17609
0,001805 = log: 0,25642 — 3
log: 0,13534 — 1.

Eisenäquivalent der 10 *cc* Kupferlösung = 0,2800
log: 0,13534 — 1 = num. 0,1366
0,1434 Eisen

0,1497 gaben 0,1434 = **95,8 %**.

Nr. III. **0,1018** Ferr. pulver. von 98,70 % = **0,1005** Eisen
10 *cc* Normalkupferlösung.

Lichtstärke 0,315. Extinctionscoëffic. 0,50169. v'' = 200 *cc*.

e' = log: 0,70043 — 1
v'' = log: 2,30103
0,001805 = log: 0,25642 — 3
log: 0,25788 — 1.

Eisenäquivalent der 10 *cc* Kupferlösung = 0,2800
log: 0,25788 — 1 = num. 0,1812
0,0988

0,1005 gaben 0,0988 = **98,30 %**.

Bestimmung des metall. Eisens im Ferrum hydrogenio reductum.

Angeregt durch die sehr ausführliche Arbeit des Hrn. Dr. Schacht über die verschiedenen Bestimmungsmethoden des metallischen Eisens in den verschiedenen Handelssorten des Ferrum reductum*) wurde auch meinerseits die Bestimmung desselben nach vorhergehender Methode versucht und recht übereinstimmende Resultate erzielt. In wie weit dieses stattfindet, mögen nachfolgende ausführlich wiedergegebenen 5 Bestimmungen zeigen; die übrigen ausgeführten Analysen der mir zu Gebote stehenden verschiedenen Handelssorten von Ferrum reductum erlaube ich mir mit diesen in nachstehender Tabelle übersichtlich zusammenzustellen. Der Güte der Herren W. C. Heraeus in Hanau und A. Rundspaden in Hameln a. d. W. verdanke ich die Uebersendung von Proben ihrer Fabrikate und unterlasse ich nicht, diesen Herren hiermit noch meinen besten Dank für ihre Freundlichkeit zu sagen.

Nr. I. **0,5012** *g* Ferr. reduct. B. Hamburg. Droguenhandl.
10 *cc* Normalkupferlösung.

Lichtstärke 0,275. Extinctionscoëffic. 0,56067. v'' = 200 *cc*.

e' = log: 0,74870 — 1
v'' = log: 2,30103
0,001805 = log: 0,25642 — 3
log: 0,30615 — 1.

Eisenäquivalent der 10 *cc* Kupferlösung = 0,2800
log: 0,30615 = num. 0,2024
0,0776

0,5012 gaben 0,0776 = **15,48 %** metall. Eisen.

*) Pharmaceutische Zeitung Nr. 34. 1877.

Nr. II. **0,4012** *g* Ferr. reduct. B. Hamburg. Droguenhandl.
10 *cc* Normalkupferlösung.
Lichtstärke 0,250. Extinctionscoëffic. 0,60206. v'' = 200 *cc*.

e' = log: 0,77964 — 1
v'' = log: 2,30103
0,001805 = log: 0,25642 — 3
log: 0,33709 — 1.

Eisenäquivalent der 10 *cc* Kupferlösung = 0,2800
log: 0,33709 — 1 = num. 0,2173
0,0627

0,4012 gaben 0,0627 = **15,6 %** metall. Eisen.

Nr. III. **0,2800** *g* Ferr. reduct. B. Hamburg. Droguenhandl.
10 *cc* Normalkupferlösung.
Lichtstärke 0,300. Extinctionscoëffic. 0,52288. v'' = 250 *cc*.

e' = log: 0,71840 — 1
v'' = log: 2,39794
0,001805 = log: 0,25642 — 3
log: 0,37276 — 1.

Eisenäquivalent der 10 *cc* Kupferlösung = 0,2800
log: 0,37276 — 1 = num. 0,2359
0,0441

0,2800 gaben 0,0441 = **15,7 %** metall. Eisen.

Nr. IV. **0,1576** *g* Ferr. reduct. puriss. A. Rundspaden 1878.
10 *cc* Normalkupferlösung.
Lichtstärke 0,323. Extinctionscoëffic. 0,49080. v'' = 150 *cc*.

e' = log: 0,69090 — 1
v'' = log: 2,17609
0,001805 = log: 0,25642 — 3
log: 0,12341 — 1.

Eisenäquivalent der 10 *cc* Kupferlösung = 0,2800
log: 0,12341 — 1 = num. 0,1326
0,1474

0,1576 gaben 0,1474 = **93,53 %** metall. Eisen.

Nr. V. **0,1564** *g* Ferr. reduct. puriss. A. Rundspaden 1878.
10 *cc* Normalkupferlösung.
Lichtstärke 0,320. Extinctionscoëffic. 0,49485. v'' = 150 *cc*.

e' = log: 0,69447 — 1
v'' = log: 2,17609
0,001805 = log: 0,25642 — 3
log: 0,12698 — 1.

Eisenäquivalent der 10 *cc* Kupferlösung = 0,2800
log: 0,12698 — 1 = num. 0,1336
0,1464

0,1564 gaben 0,1464 = **93,60 %** metall. Eisen.

Zusammenstellung des Messungsresultate und des daraus berechneten Eisengehaltes der verschiedenen untersuchten Handelssorten von Ferrum reductum.

Bezugsquelle und Bezeichnung.	Abgewogene Menge des Ferr. reduct. in Grammen.	Gesammtvolumen v'' in cc.	Uebrigbleibende Lichtstärke.	Extinctionscoëfficient.	Berechnete Menge an metallischem Eisen.	Procentgehalt des Ferrum reduct. an metall. Eisen.
Ferrum reductum purum A. Rundspaden 1877.	0,1576	150	0,335	0,47496	0,1514	96,13
Ferrum reductum puriss. A. Rundspaden 1878.	0,1576	150	0,323	0,49080	0,1474	93,53
Dasselbe.	0,1564	150	0,320	0,49485	0,1464	93,60
Ferrum reductum puriss. H. Trommsdorff.	0,1500	150	0,285	0,54516	0,1324	88,26
Ferrum reductum H. Trommsdorff.	0,1663	150	0,263	0,58005	0,12297	73,94
Ferrum reductum Nr I Heraeus Hanau.	0,1560	150	0,225	0,64782	0,1046	67,05
Ferrum reductum Nr. II Heraeus Hanau.	0,1554	150	0,190	0,72125	0,08475	54,53
Ferrum reductum german. A. Hamburg. Droguenhandl.	0,4773	200	0,308	0,51145	0,0954	19,98
Ferrum reductum german. B. Hamburg. Droguenhandl.	0,4012	200	0,250	0,60206	0,0627	15,62

Ueber die Bestimmung des Eisenoxyduls in Silicaten.

Von

Dr. C. Doelter.

Dass die Bestimmung, resp. Trennung der beiden Oxydationsstufen des Eisens für die Mineralogie von ganz besonderer Wichtigkeit ist, dürfte hinlänglich bekannt sein. Da die Mengen beider Oxyde oft in manchen Verbindungen ziemlich geringe sind und der Berechnung der Formeln wegen eine grosse Genauigkeit der Bestimmung nothwendig ist, so ist es unumgänglich, hier mehr als in irgend einem anderen Falle, Methoden anzuwenden, die grosser Genauigkeit zugänglich sind. Die Schwierigkeit exacter Trennung der beiden Oxydationsstufen des Eisens ist nun nirgends so gross als bei der Analyse der Silicate, dieser so complicirten und so wichtigen Gruppe des Mineralreiches, da hier noch die Schwierigkeit dazu kommt, die betreffende Substanz in Lösung zu bringen, ohne dass eine Reduction oder eine Oxydation vor sich geht.

Da die wenigsten Silicate in Schwefelsäure löslich sind, so muss gleichzeitig auf anderem Wege eine Aufschliessung bewerkstelligt werden. Hauptsächlich sind es 2 Methoden, die angewandt werden:

1) Die Methode Hermann's durch Zusammenschmelzen mit Borax,
2) die Aufschliessung vermittelst Flusssäure und Schwefelsäure in zugeschmolzenen Glasröhren.

Was die erste Methode anbelangt, so ist sie wohl nicht ganz fehlerfrei; meistens tritt hierbei eine Reduction des Eisenoxyds ein, die oft nicht unbedeutende Abweichungen hervorbringt. Dies wurde namentlich von Suida*) durch eine grosse Anzahl von Versuchen gezeigt. Nach diesem gibt die Hermann'sche Methode stets zu grosse Mengen von Eisenoxydul.

Die besten Resultate liefert jedenfalls die zweite Methode: Aufschliessen mit Flusssäure in zugeschmolzenen Röhren. Die Verwendung von Salzsäure, die früher häufig stattfand, ist selbstverständlich beim Titriren mit Chamäleonlösung eine Quelle von Fehlern und muss vermieden werden. Man muss sich also der Schwefelsäure bedienen. Es zeigt aber die Erfahrung, dass die Resultate nur dann gut sind, wenn reine Flusssäure angewandt wird; nun ist aber sowohl die käufliche Flusssäure als auch die durch Herstellung vermittelst Flussspaths gewonnene

*) Mineral. Mittheilungen von Tschermak, Wien 1876; Heft III; und diese Zeitschrift **17**, 212.

stets unrein und muss zur Reinigung eine Destillation mit übermangansaurem Kali in einer Platinretorte vorgenommen werden; nur auf diese Weise dürfte ganz reine Flusssäure gewonnen werden können.

(E. Ludwig.)

Bei dem Umstande, dass ich eine grosse Anzahl von Eisenoxydulbestimmungen in Silicaten auszuführen hatte, und eine Platinretorte zur Reinigung der Flusssäure mir nicht zu Gebote stand, habe ich eine andere Methode angewandt, deren Princip mir von Prof. v. Pebal angegeben wurde, und welche ich hier kurz beschreiben möchte. *)

Vorerst aber gebe ich diejenigen Versuche, welche angestellt wurden, um die Fehler, die aus der Anwendung verunreinigter Flusssäure entstehen, zu ermitteln.

Es wurde vor Allem constatirt, dass die Flusssäure Chamäleonlösung entfärbte und zwar erforderten 2 *cc* käuflicher Flusssäure ungefähr 2—3 *cc* einer Chamäleonlösung von mässiger Concentration bis letztere nicht mehr entfärbt wurde.

Eine ähnliche Menge von krystall. Fluorammonium mit Schwefelsäure gemengt erforderte ebenfalls 2—3 *cc* derselben Chamäleonlösung. 2 *cc* einer aus Flussspath in einer Bleiretorte hergestellten Flusssäure erforderten circa 2,5 *cc* derselben Lösung bis zu dem Momente, wo keine Entfärbung des Chamäleons mehr eintrat, 2 *cc* vorher mit Chamäleon destillirter Flusssäure erforderten bei einem Versuche 0,4 *cc* der Lösung, bei anderen Versuchen trat keine Entfärbung der Lösung mehr ein.

Es handelte sich nun um fernere Versuche, um zu erkennen, ob durch einen früheren Zusatz von Chamäleon zu der Flusssäure nicht eine Rectificirung möglich wäre, jedoch ergibt sich aus folgenden Versuchen, dass dies nicht mit Genauigkeit ausführbar ist, sondern meistens eine Oxydation nicht verhindert wird; ferner aber, dass es sehr schwer ist, die richtige Menge Chamäleon von vornherein der Flusssäure zuzugiessen, damit die titrirte Lösung nicht mehr entfärbt werde; man kann leicht zu viel oder zu wenig Chamäleon zugiessen; gewöhnlich erhält man auf diese Weise etwas zu wenig Eisenoxydul, stets aber schwankende und unrichtige Resultate.

---

*) Aehnliche aber wohl nicht so exacte Methoden wurden schon früher angewandt. (vergleiche Fresenius, quant. Analyse 6. Aufl. Bd. I. p. 576).

I. Versuchsreihe.

1) 0,239 *g* Eisendraht wurden auf die bekannte Weise mit Schwefelsäure im Kohlensäurestrom gelöst; diese Menge erforderte zur Titerbestimmung 45,5 *cc* Chamäleon.
2) Dieselbe Menge wurde auf dieselbe Art gelöst, vorher jedoch circa 2 *cc* concentrirte, aus reinem Flussspath und Schwefelsäure bereitete Flusssäure hinzugesetzt; dieselbe Quantität Eisen erforderte nun 46,1 *cc* derselben Lösung.
3) Dieselbe Menge wurde auf gleiche Weise gelöst, wie oben bei (1), vorher jedoch der zugefügten Flusssäure etwas Chamäleon zugesetzt, bis keine weitere Entfärbung stattfand; es waren in diesem Falle 44 *cc* nothwendig.
4) Dieselbe Quantität wurde mit Flusssäure versetzt, der früher 0,4 *g* Chamäleon zugesetzt war, (so dass solche Flusssäure keine weitere Entfärbung des Chamäleons mehr hervorbrachte) und das Ganze wie bei der Methode der Eisenoxydulbestimmung in Silicaten in einem zugeschmolzenen Glasrohre behandelt. Zur Titrirung waren dieses Mal 44,6 *cc* erforderlich.

II. Versuchsreihe.

1) 0,189 *g* Eisendraht auf die bekannte Art gelöst erforderten . . . . 68,2 *cc* *)
2) Bei vorherigem Zusatze von käuflicher Flusssäure waren erforderlich . . . . 69,8 «
3) Nachdem die Flusssäure mit 1 *cc* Chamäleon versetzt war, so dass letzteres keine Entfärbung mehr erlitt, waren nothwendig . . . . 66,5 «
(also im Ganzen 67,5 *cc*).

III. Versuchsreihe.

1) 0,0691 *g* Eisendraht auf obige Art gelöst erforderten 39,6 *cc* **)
2) Bei Zusatz von mit Chamäleon in einer Platinretorte destillirter Flusssäure waren erforderlich . . . . 39,2 «

Wenn man Alles auf die zuletzt angewandte Lösung bezieht und die Mengen der angewandten Chamäleonlösung berechnet, so erhält man folgende Differenzen:

*) Daraus berechnet sich der Titer 1 *cc* = 0,002771 *g* Eisen.

**) Es ergibt sich für den Titer 1 *cc* = 0,001745 *g* Eisen.

für I. 2) . . . . + 1,8 *cc*
« I. 3) . . . . — 4,5 «
« I. 4) . . . . — 2,7 «
« II. 2) . . . . + 2,6 «
« II. 3) . . . . — 2,8 «
« III. 2) . . . . — 0,4 «

Man sieht also, dass bei Zusatz von Flusssäure stets zu viel Eisenoxydul sich ergibt; setzt man jedoch vor der Titration Chamäleon zu bis die Flusssäure nicht mehr entfärbt wird, so erhält man zu wenig Eisenoxydul. Daraus geht wohl hervor, dass jene früher unter 2) bezeichnete Methode nur dann zuverlässig ist, wenn die betreffende Flusssäure vorher mit übermangansaurem Kali destillirt wird, was den Besitz eines kostspieligen Platinapparates voraussetzt. Die von mir angewandte Methode vermeidet dies. Sie besteht wesentlich darin, nach Aufschliessung des Minerals vermittelst Flusssäure und Schwefelsäure, erstere zu verjagen. Auf diese Art fallen die durch die Flusssäure und ihre Verunreinigungen, schweflige Säure und Schwefelwasserstoff, sich ergebenden Fehlerquellen weg.

Der Apparat muss nun so construirt sein, dass weder eine Oxydation noch eine Reduction der vorhandenen Eisenverbindungen stattfinden kann. Die Aufschliessung geschieht in einem Platintiegel, in dem das feingepulverte Mineral nebst genügender Menge Flusssäure und Schwefelsäure behandelt wird. Die Operation geht in einer Kohlensäure-Atmosphäre vor sich; die Kohlensäure wird durch ein Glasrohr von oben in den Apparat geleitet, welcher unten luftdicht geschlossen ist. Der Apparat besteht aus einem flachen runden eisernen Teller, der an seinem Rande eine etwa $1\frac{1}{2}$ *cm* vertiefte Rinne hat. Auf diesen wird der Platintiegel mit der Substanz gestellt.

Der Teller wird auf ein Wasserbad gesetzt, oder sonst von unten durch eine kleine Gasflamme erhitzt. Auf diesen Teller wird nun ein grosses hohes Becherglas *) mit dem offenen Theil gegen den Teller hingesetzt, so dass sein Rand in die oben erwähnte Rinne passt. Der Boden des Becherglases ist durchbohrt, so dass ein Rohr hindurchgehen kann. Die Kohlensäure wird von oben durch ein Glasrohr in den unteren Theil des Gefässes gebracht, so dass die Röhre über dem Platintiegel endigt. Um einen Luftabschluss zu bewirken wird der Rand des

*) Die Verwendung eines solchen hat weiter keinen Nachtheil, als dass dasselbe von Zeit zu Zeit zu erneuern ist.

Becherglases entweder mit Sand oder einem anderen Verschlussmittel angefüllt; da eine starke Erhitzung nicht nothwendig ist, kann man sich auch des Quecksilbers bedienen, welches in die Rinne gegossen und wodurch ein vollkommener Luftabschluss erzielt wird. *)

Wenn es sich um Substanzen handelt, die leicht aufschliessbar sind, braucht man den Tiegel nur kurze Zeit zu erhitzen. Zwei Stunden genügen zur Aufschliessung und Verjagung der Flusssäure. Bei schwer aufschliessbaren Substanzen ist die Sache schwieriger, indem ein grösserer Tiegel nothwendig ist; soll Schwefelsäure nachgegossen werden, so kann man sich eines langen Trichterrohres bedienen. Anstatt eines Becherglases kann man auch einen Glascylinder verwenden, auf den oben eine gut anliegende durchbohrte Platte gelegt wird. Das Rohr, welches die Kohlensäure in den Apparat leitet, muss öfters erneuert werden.

Um die Methode zu erproben, wurden folgende Versuchsreihen gemacht:

I. Versuchsreihe.

Versuche mit Eisendraht.

1) 0,108 *g* feinen, reinen Eisendrahts wurden nach der gewöhnlichen Methode in einem Kolben mit Schwefelsäure im Kohlensäurestrom gelöst und mit Chamäleon titrirt, man gebrauchte . 75 *cc*

2) Ebenso wurden 0,0853 *g* Eisendraht behandelt und waren zur Titration erforderlich **) . . . . . . 59,4 *cc*

3) 0,0853 *g* Eisendraht wurden nach der von mir angegebenen Methode gelöst und titrirt, erforderlich . . 58,8 «

4) Nach letzterer Methode wurden behandelt 0,0605 *g*, jedoch vorher Flusssäure zugesetzt und dieselbe in meinem Apparat verjagt, (Dauer des Experimentes circa 1 Stunde) es waren diesmal erforderlich . . . 42,8 «

5) 0,0763 *g* Eisendraht wurden im Kölbchen gelöst und erforderten . . . . 53,5 «

Daraus berechnet sich der Titer: 1 *cc* = 0,001426 *g* Eisen.

6) 0,0862 *g* Eisendraht nach meiner Methode behandelt, in einer Schale unter der Glasglocke gelöst, erforderten 60,8 *cc*

(Nach dem Titer berechnet wären erforderlich) . . 60,4 «

---

*) Nach oben hin braucht der Luftabschluss kein so vollkommener zu sein, da die Kohlensäure fortwährend eingeleitet wird und den ganzen unteren Theil des Apparates erfüllt; auf diese Art kann auch die Flusssäure aus dem oberen Theile des Gefässes entweichen.

**) Aus diesen zwei Versuchen berechnet sich der Titer: 1 *cc* = 0,001436 *g* Eisen

7) 0,0862 *g* Eisendraht wurden in einer Schale (wie bei 6) behandelt, vorher aber etwas Flusssäure zugesetzt und dieselbe verjagt; erforderlich waren diesmal . .
theoretisch erforderlich . . . .

Daraus ergeben sich folgende Abweichungen von den ber Mengen (unter Zugrundelegung des Mittels von dem aus 1 un rechneten Titer für die Versuche 3 und 4, und des aus 5 ber Titers für die beiden letzten Versuche):

für 3	— 0,6 *cc*
« 4	— 0,6 «
« 6	+ 0,4 «
« 7	+ 0,6 «

II. Versuchsreihe.

Die Versuche wurden mit schwefelsaurem Eisenoxydul-Aı ausgeführt.

1) 0,8343 *g* schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak forderten Titration . . . .
Daraus berechnet sich der Titer: 1 *cc* = 0,0009997 *g*

2) 0,3404 *g* in Wasser unter Zusatz von Schwefelsäure gelöst und längere Zeit in einer Schale in der Kohlensäure-Atmosphäre verdampft, erforderten bei der Titration . . . .
berechnet nach dem Titer . . . .

3) 0,705 *g* ebenso behandelt . . . .
theoretisch nothwendig . . . .

4) 0,431 *g* ebenso behandelt . . . .
theoretisch wären nothwendig . . . .

Die Differenzen sind somit für 2	+ 0,6 *c*
« « « « « 3	+ 0,3 «
« « « « « 4	— 0,6 «

III. Versuchsreihe.

1) 0,8029 *g* schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak direct tirirt . . . .
Titer: 1 *cc* = 0,0009464 *g* Eisen.

2) 0,235 *g* wurden mit Schwefelsäure und Wasser gelöst, die Lösung nach Zusatz von Flusssäure längere Zeit in der Kohlensäure-Atmosphäre verdampft, dann titrirt, erforderlich . . . . 36,2 *cc*
theoretisch nothwendig wären . . . . 35,5 «

3) 0,435 *g* wurden auf die zuletzt angegebene Weise behandelt und erforderten . . . . 64,8 «
theoretisch nothwendig wären . . . . 65,4 «

Stellen wir die Differenzen zusammen, so ergeben sich:

für 2 . . . . + 0,7 *cc*,
« 3 . . . . — 0,6 «

IV. Versuchsreihe.

Die folgenden Versuche wurden mit Fassait (grüner Augit von Fassa) angestellt und ergeben die Unterschiede zwischen der von mir gebrauchten Methode und der der Aufschliessung mit Flusssäure und Schwefelsäure in zugeschmolzenen Glasröhren.

1) 0,54 *g* Fassait wurden in einer zugeschmolzenen Röhre mit Schwefelsäure und gewöhnlicher Flusssäure behandelt, sie erforderten von der Chamäleonlösung . . . . 2,5 *cc*
entsprechend . . . . 1,52 %.

2) 0,532 *g* wurden ebenso behandelt, gebraucht . . . 2,7 *cc*
entsprechend . . . . 1,61 %.

3) 0,799 *g* wurden im Platintiegel in der Kohlensäure-Atmosphäre unter Zusatz von Schwefelsäure und Flusssäure aufgeschlossen, erforderlich waren von der betreffenden Lösung . . . . 5,8 *cc*
entsprechend . . . . 1,87 %.

4) 0,821 *g* eines anderen Fassait-Materials in einer zugeschmolzenen Röhre mit Schwefelsäure und gewöhnlicher Flusssäure behandelt, ergaben . . . . 1,40 «

5) 0,735 *g* von letzterem Material wurden ebenso behandelt, jedoch mit destillirter Flusssäure, es ergaben sich . . . . 1,55 «

6) 0,775 *g* desselben Materials wurden im Tiegel in der Kohlensäure-Atmosphäre unter Zusatz von gewöhnlicher Flusssäure behandelt und ergaben . . . . 1,52 «

Daraus folgt, dass beim Versuch 4, bei Anwendung von gewöhnlicher nicht gereinigter Flusssäure, eine bedeutende Abweichung sich kund gibt, während die zwei letzten Versuche gut übereinstimmen.

V. Versuchsreihe.

Durch die Versuchsreihe II und III wurde nachgewiesen, dass eine Oxydation des Eisenoxyduls, resp. des schwefelsauren Eisenoxyduls in dem von mir angewandten Apparate keineswegs stattfinden kann; durch diese Versuchsreihen wurde auch nachgewiesen, dass ebensowenig eine Reduction eintritt. Um jedoch die Verhinderung letzterer im Apparate noch besser zu zeigen, habe ich auch Versuche mit Eisenoxyd, resp. mit schwefelsaurem Eisenoxyd und dessen Mischung mit schwefelsaurem Eisenoxydul angestellt.

1) 0,305 *g* Eisenoxydhydrat in Schwefelsäure gelöst ergaben keine Spur von Eisenoxydul; es trat nach längerem Verdampfen im Apparat keine Entfärbung des Chamäleons ein.
2) Eisenoxydhydrat in Schwefelsäure und Flusssäure gelöst ergab nach längerem Erhitzen im Apparat keinerlei Entfärbung der Chamäleonlösung.
3) 0,452 *g* geglühtes Eisenoxyd in Schwefelsäure gelöst erforderten nach der Lösung bei unmittelbarer Titration . . . 0,6 *cc*
   Nach längerem Verbleiben im Apparat ergab sich dieselbe Menge von Eisenoxydul.
4) Es wurde Eisenoxydhydrat in Schwefelsäure gelöst und dasselbe mit Eisenvitriol-Lösung gemengt; es wurden verbraucht bei der Titration einer solchen Lösung . 48 «
   (Titer: 1 *cc* = 0,001436 *g* Eisen.)
5) Von derselben Lösung wurde eine entsprechende Menge mit Schwefelsäure und Flusssäure in der Kohlensäure-Atmosphäre im Apparat erhitzt, und ergaben sich nach Berechnung der angewandten Menge auf die bei Versuch 4 angewandte . . . . 48,6 «
6) Letzterer Versuch mit einem andern Theil der bei den Versuchen (4) und (5) angewandten Lösung wiederholt, erforderte für dieselbe Menge . . . . . . 47,6 «

Aus dem bisher Bemerkten geht hervor, dass

1) bei Anwendung von nicht vorher mit Chamäleon destillirter Fluss-

säure zur Aufschliessung von Silicaten, die erhaltene Menge von Eisenoxydul nicht ganz die richtige ist.

2) Dass durch Verjagung der Flusssäure bei der von mir beschriebenen Aufschliessungsmethode weder eine Oxydation noch eine Reduction eintritt, folglich die so bestimmte Menge von Eisenoxydul der wirklich vorhandenen entspricht, indem die Abweichungen von letzterer als unbedeutende und nicht in einem bestimmten Sinne differirende sich ergeben; es erscheint demnach die Methode bei Anwendung der angedeuteten Vorsichtsmaassregeln für nicht allzu schwer aufschliessbare Silicate wie Hornblende, Augite etc. empfehlenswerth, und dürfte dieselbe für diejenigen Analytiker, welche keine Platinapparate zur Destillation der Flusssäure besitzen, empfehlenswerth sein, auch hat sie vor anderen sonst brauchbaren Methoden noch die einfache und rasche Anwendungsart voraus.

Graz, im Juli 1878.

Analyse des Zsadányer Meteoriten.

Von

Dr. Wilhelm Pillitz.

So zahlreich die bisher publicirten Meteorit-Analysen sind, ebenso selten begegnen wir einer detaillirten und systematisch geordneten Angabe des analytischen Ganges, der bei den einzelnen Analysen befolgt wurde. Zum grossen Theile finden wir Beschreibungen über die morphologische und mineralogische Natur, über die äussere Form des Meteoriten, ferner Umständliches über Ort und Zeit des Falles etc. In Bezug auf die Art und Weise, wie man zu den Resultaten der Analyse gelangt ist, müssen wir in der Regel mit einigen kurzen Bemerkungen vorlieb nehmen. Dieser Mangel an einem Wegweiser erschwert aber die Arbeit ungemein, indem man vorkommenden Falles gezwungen ist, durch langwierige und zeitraubende Voruntersuchungen erst die Wege ausfindig zu machen, die zum Ziele führen. Es dürfte daher nicht überflüssig sein, wenn ich im Folgenden den bei der Analyse des Zsadányer Meteoriten von mir eingehaltenen Gang ausführlich mittheile.

Eine nicht unbedeutende Schwierigkeit liegt zunächst in der genauen Trennung der gediegenen Metalle von den Metall-Oxyden und

sonstigen Verbindungen. Hierfür existirt eine Anzahl von Vorschlägen, von denen die wichtigsten hier Erwähnung finden mögen.

Meines Wissens war Berzelius*) der erste, der zu dieser Trennung die Anwendung des Magnetes in Vorschlag brachte. Er entfernte nämlich aus dem feingepulverten Meteorit die durch den Magnet angezogenen Bestandtheile und behandelte sowohl diese, als auch den nichtmagnetischen Theil separat. Bekanntlich ist eine solche Trennung aber blos eine annähernde, da den herausgezogenen Metallkörnern auch nichtmetallische Körper anzuhaften pflegen. Ferner wird auch oxydisches Eisen und zwar das Eisenoxyduloxyd als selbst magnetischer Körper mit extrahirt. Trotz alledem erhielt sich dieses Verfahren bis 1872, als A. Exner**) den guten Gedanken hatte, die Metalle mittelst einer concentrirten Lösung von Kupferchlorid zu extrahiren. Er behandelte den Meteoriten nach einander mit Kupferchloridlösung, zur Extraction der Metalle, hernach mit Salzsäure, zur Lösung der aufschliessbaren Silicate und schliesslich mit schmelzendem kohlensaurem Natron-Kali, eventuell mit Flusssäure, um die Zusammensetzung der durch Säuren unaufschliessbaren Silicate zu ermitteln.

G. Nauckhof***) bestimmt das metallische Eisen und Nickel in der Weise, dass er den Meteoriten in verdünnter Schwefelsäure löst. Den hierbei sich entwickelnden Wasserstoff leitet er zunächst über Chlorcalcium, hernach über glühendes Kupferoxyd und fängt dann das gebildete Wasser in gewogenem Chlorcalciumrohr auf.

In der schwefelsauren Lösung nimmt Nauckhof die Nickelbestimmung vor, berechnet die ihr entsprechende Wasserquantität und zieht diese von der Totalmenge des oben erhaltenen Wassers ab. Es restirt jene Wassermenge, die dem vorhanden gewesenen Eisen aequivalent ist, woraus sich dieses leicht berechnen lässt.

Bei einer anderen Gelegenheit extrahirt Nauckhof die Metalle nach dem von Boussingault †) angegebenen Verfahren für die Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes der Eisensorten, indem er mit einer concentrirten Auflösung von Quecksilberchlorid das Eisen und Nickel in Lösung bringt, filtrirt, im Filtrate vorerst mittelst Schwefel-

---

*) Poggendorff's Annal. **33**, 1 und 133.

**) Mineralogische Mittheilungen 1872, p. 41.

***) Mineralogische Mittheilungen 1874, p. 117.

†) Etudes sur la transformation du fer en acier etc. Paris. Gauthier Villars 1875 p. 8 ff.

wasserstoffs das im Ueberschusse angewandte Quecksilber ausfällt und sodann in der vom Quecksilbersulfide abfiltrirten Flüssigkeit das Eisen vom Nickel mittelst essigsauren Natrons trennt.

A. Piribauer*) führte im Professor Than'schen Laboratorium die Analyse des Knyahinyáer Meteoriten aus und bestimmte das metallische Eisen mit noch grösserer Vorsicht als dies Nauckhof that, indem er nicht blos für die Trocknung des Wasserstoffes Sorge trug, sondern auch auf die Entfernung des sich gleichzeitig bildenden Schwefelwasserstoffgases bedacht war. Er verbrannte auch den Wasserstoff nicht, sondern bestimmte ihn volumetrisch.

Es ist selbstverständlich, dass im übrigen auch alle jene Methoden zur Bestimmung der Metalle dienen können, die zur Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes in Eisenproducten angewendet werden, denn thatsächlich ist kein principieller Unterschied zwischen den beiden Zwecken; in beiden Fällen wollen wir das metallische Eisen einmal von Kohle, ein andermal von einer anderen Substanz scheiden; nur wird man in dem Falle, wo die Trennung behufs der Bestimmung der Metalle dienen soll, mit Sorgfalt darauf bedacht sein, von diesen nichts zu verlieren. Wollte man zum Beispiel das Eisen durch Glühen im Chlorstrome trennen, so würde man selbstverständlich für geeignete Vorrichtungen sorgen müssen, um das sich verflüchtigende Eisenchlorid seiner Totalmenge nach zu erhalten; ferner würde man Sorge dafür tragen müssen, dass das Chlor absolut wasserfrei über die eisenhaltige Substanz striche, da sonst auch der Einfluss des Chlorwasserstoffgases zur Wirkung gelangen könnte, d. h. auch oxydisches Eisen gelöst würde. Dasselbe gilt auch für die Anwendung des Bromes. Indessen steht es nicht immer in unserer Gewalt, die Intervention von Wasserdämpfen zu verhüten, dieselben können möglicherweise bei der höheren Temperatur aus dem Meteorite selbst, aus dessen Beimengung an hydratischen Silicaten, sich entwickeln.

Bezüglich der Analyse habe ich die Boussingault'sche Methode gewählt und zwar weil nach meinem Dafürhalten diese Methode vor allen anderen es ermöglicht, auf bequeme Weise die scharfe Abtrennung der Metalle zu erzielen; denn die Fehler der Berzelius'schen Methode habe ich bereits angedeutet. Will man aber die Bestimmung der Metalle aus dem entwickelten Wasserstoffgas, resp. aus der Wassermenge

*) Abhandl d. königl ungarischen Akademie der Wissenschaften 1875, (ungarisch).

vornehmen, so kann es leicht geschehen, dass die neben den Metallen vorhandenen höheren Oxydationsstufen des Kobaltes und Nickels, namentlich aber des Mangans, Chlor entwickeln, welches — wenn es mit Wasserstoffgas im status nascendi zusammentrifft — zur Salzsäurebildung, also zum Wasserstoffgas-Verlust Anlass gibt. Ferner ist es immer eine missliche Sache, aus dem geringen Aequivalentgewichte des Wasserstoffes auf Körper von so hohen Aequivalenten zurück zu rechnen. Ein jedes Milligramm Wasserstoffgas entspricht 28 *mg* Eisen, 30 *mg* Co oder Ni etc.

Die Anwendung von Chlorgas erfordert complicirte Apparate, da die Verflüchtigungsproducte quantitativ aufgefangen werden müssen, und solche Apparate sind für längere Zeit kaum luftdicht zu erhalten, so dass auch noch der unangenehme Geruch und die schädliche Wirkung des Chlors der Anwendung des Verfahrens zum Hindernisse gereichen.

Gegen die Anwendung des Kupferchlorides endlich ist principiell kaum etwas einzuwenden und dürfte das Quecksilberchlorid nur in so fern einen Vorzug verdienen, als das Quecksilber selbst seines schwächeren positiven Charakters wegen leichter mit den Metallen der Eisengruppe in Wechselwirkung tritt; zudem ist auch das Quecksilber mit grösserer Leichtigkeit aus den Filtraten hinweg zu schaffen.

Bevor ich den analytischen Gang und die Resultate der Analyse mittheile, möchte ich noch Einiges über den Meteoriten selbst erwähnen.

Der Meteorstein fiel am 31. März 1875 zwischen 3 und 4 Uhr Nachmittags in Zsadány, einem Dörfchen in Ungarn, Temeser Comitat. Herr Professor Krenner *), der kurze Zeit nach dem Ereignisse sich an Ort und Stelle begab, berichtet, dass um die genannte Zeit sich im Oertchen Zsadány und dessen Umgebung ein donnerartiges Getöse vernehmen liess, dem ein Geknatter wie von Flintenschüssen folgte. Erschrocken wandten sich einige Dorfbewohner nach der nördlichen Himmelsgegend, von wo das Geräusch zu kommen schien, in demselben Augenblicke fielen schwarz gefärbte Steine, die auf einen halben Zoll tief sich in die Erde bohrten. Dieselben verbreiteten einen schwefelartigen Geruch und waren kalt. Während dieses Ereignisses konnte keine besondere Lichterscheinung wahrgenommen werden, der Himmel war fast wolkenlos. Bisher wurden blos neun Steine aufgefunden, deren Totalgewicht 144,12 *g* beträgt. Dem Gewichte nach variiren die einzelnen Stücke zwischen 3,5 und 63,1 *g*. Die bisher gefundenen Steine sind

*) Permésrettudományi kôrlôny 1875, p. 200.

kaum nussgross, ihre Form ist rundlich, keil- oder tafelförmig. Die graue trachytartige Substanz ist von zahlreichen weissen, schillernden Flittern durchsetzt (wahrscheinlich Nickeleisen), die äussere Schichte bildet eine schwarze, zum Theil glänzende zum Theil rauhe Rinde. Der Meteorit gleicht äusserlich dem Knyahinyáer. Das grosse Geräusch, welches während des Falles erfolgte, lässt annehmen, dass auch grössere Stücke gefallen sein mögen, die sich aber tiefer einbohrten und vielleicht später, wie seiner Zeit der Knyahinyáer, etwa bei Gelegenheit der Feldbearbeitung, an das Tageslicht gefördert werden dürften.

Das analytische Verfahren.

Behufs der chemischen Untersuchung wird das gegebene Stück möglichst fein gepulvert, was mit einigen Schwierigkeiten verbunden ist, da die Metallkörner eine zähe Consistenz besitzen. Es ist wichtig, dass man von vorn herein eine genügende Quantität dieses Pulvers sich verschafft, da die Erfahrung lehrt, dass die eingesprengten Metallkörner sowohl, wie die diese umgebende Silicatmasse eine ungleiche Zusammensetzung haben und man daher eine hinreichende Menge eines gleichartigen Gemenges sich vorbereiten muss.

Man theilt die gepulverte Masse in drei Theile.

Der 1. Theil dient zur Bestimmung der Metalle, der Metalloxyde, der Kieselsäure, der Kohle, sowie des Kalkes, der Magnesia und des Chromeisensteines.

Der 2. Theil dient zur Bestimmung der Glieder der 5. und 6. Gruppe und der Alkalien. Auch kann hier die Controlbestimmung des einen oder anderen Körpers vorgenommen werden, welcher in der ersten Portion bereits bestimmt wurde.

Der 3. Theil endlich dient zur Bestimmung des Schwefels und Phosphors.

Behandlung der ersten Portion.

1,5 bis 2 *g* des feinen Pulvers werden mit der zehn- bis fünfzehnfachen Menge von Quecksilberchlorid (je nach der Menge der vorhandenen Metalle) in einer Achatschale unter Zusatz von etwas Wasser zu einem dicken Brei angerührt und so lange unter zeitweiligem Umrühren mit dem Pistille stehen gelassen, bis man merkt, dass die dunklen Metallkörner vollständig verschwunden sind. Man spült den Inhalt der Achatschale in eine Porzellanschale und digerirt den Inhalt derselben unter allmählichem Zusatz von $^1/_2$ *l* Wasser bei einer der Kochhitze

nahen Temperatur einige Zeit, lässt absitzen, decantirt die noch warme Lösung durch ein Filter und wiederholt diese Decantation zwei bis dreimal, indem man den Bodensatz in der Schale mit warmem Wasser von neuem aufrührt und absitzen lässt. Man bringt schliesslich den Rückstand aufs Filter und wäscht ihn mit warmem Wasser so lange nach, bis das Abfliessende keine Eisenreaction mehr zeigt.

Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält nun die ganze Menge der als Metalle vorhanden gewesenen Bestandtheile des Meteoriten. Wir bezeichnen diese Flüssigkeit mit A. Der Filterrückstand enthält neben Quecksilberchlorür und metallischem Quecksilber noch die ganze Silicatmenge nebst der Kohle und dem Chromeisen. Es sei dieser Rückstand mit B. bezeichnet.

Weitere Behandlung von A.

Diese Flüssigkeit, die aus den Decantations- und Waschwassern besteht, wird — falls ihr Volumen ein beträchtliches wäre — zuvor eingedampft, mit Salzsäure schwach angesäuert, und unter Erwärmen Schwefelwasserstoffgas eingeleitet. Es fällt das im Ueberschusse angewandte, nachher in Lösung gegangene Quecksilberchlorid, sowie das Kupfer, Zinn etc. in Form von Schwefelverbindungen. Da die Trennung der letzteren von der grossen Menge des beigemengten Schwefelquecksilbers unbequem ist, so wird der Niederschlag nicht weiter berücksichtigt, sondern es werden die betreffenden Bestimmungen in der zweiten Portion des Meteoriten vorgenommen.

Das vom Schwefelquecksilber Abfiltrirte wird unter Zusatz von Salzsäure eingedampft, vom abgeschiedenen Schwefel abfiltrirt, das Filtrat mit Salpetersäure behandelt und nun das Eisen unter Einhaltung der bekannten Vorsichtsmaassregeln mit Natriumacetat gefällt. Da bei Gegenwart grösserer Mengen von Nickel dasselbe ebenfalls zum Theile mit fällt, so ist es nothwendig, diese Fällung wiederholt vorzunehmen. Es gelingt die Reinigung des Eisenniederschlages erst nach drei- bis viermaligem Fällen, wenn die Nickelmenge $^1/_6$ der Eisenquantität beträgt. Schliesslich wird das auf diese Weise gereinigte und wohl ausgewaschene basische Eisensalz in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt.

Sämmtliche Filtrate des Eisenniederschlages werden mittlerweile vereint eingeengt, die sich hierbei abscheidende geringe Menge von basisch essigsaurem Eisenoxyd auf einem besonderen Filterchen gesammelt und mit der Hauptmenge des Eisens vereint behandelt. Was die Trennung und

Bestimmung des Kobaltes, des Nickels und des Mangans betrifft, so kann dieselbe nach dem von T. H. Henry*) angegebenen Verfahren ausgeführt werden. Man fällt nämlich zuvor das Mangan aus der mit Ammoniak und Salmiak versetzten Lösung mit Phosphorsäure als phosphorsaures Manganoxydul-Ammon und bestimmt im Filtrate, das Kobalt als salpetrigsaures Kobaltoxyd-Kali und in der hiervon abfiltrirten Lösung das Nickel als Oxydulhydrat mittelst Natronlauge. Indessen scheint in dem gegebenen Falle dieses Verfahren nicht ganz zweckmässig zu sein, da durch die wiederholten vorherigen Ausfällungen des Eisens mit essigsaurem Natron, sich dieses Salz in der Weise in dem Filtrate angehäuft hat, dass man nicht in der Lage ist, die Flüssigkeit genügend zu concentriren, um ein möglichst vollständiges Ausfällen des Mangans zu erzielen, weil sonst das Natriumacetat auskrystallisiren würde. — und bei so verdünnten und mit Natriumsalzen geschwängerten Lösungen dürfte die Ausscheidung des Mangans analog der der Magnesia nicht mit der genügenden Schärfe erfolgen. Ich war daher bemüht einen anderen Weg zur Trennung und Bestimmung der genannten Körper einzuschlagen, indem ich hierzu Bromwasser in Anwendung brachte. Da aber die diesbezüglichen Arbeiten eben noch im Gange sind, so möchte ich heute noch nicht vorgreifen und behalte mir es vor demnächst über den Gegenstand zu referiren.

Weitere Behandlung von B.

Der scharf getrocknete Niederschlag wird behutsam und möglichst vollständig vom Filter abgelöst, wobei man das gegenseitige Anreiben der Papierflächen und überhaupt alle jene Operationen vermeiden muss, bei denen möglicherweise Papierfasern vom Filter sich lostrennen und dem Niederschlage beimengen könnten. Der Niederschlag kommt in ein vorher gewogenes Platinschiffchen und dieses in einen Apparat, wie ihn Boussingault**) angegeben, um ein Erhitzen in einer sauerstofffreien Wasserstoffgas-Atmosphäre zu bewirken. Wenn auf diese Weise sämmtliches Quecksilber entfernt ist, wägt man das Platinschiffchen sammt seinem Inhalte und verbrennt hiernach die Kohle, um aus dem Gewichtsverluste ihre Menge berechnen zu können. Diese Verbrennung kann offen geschehen, besser ist es jedoch dieselbe nach Art der orga-

*) Fresenius quantitative Analyse 5. Aufl. 1866. p. 478.
**) Etudes sur la transformation etc.

nischen Verbrennungsanalysen auszuführen und das Gewicht der Kohlensäure zu bestimmen. Man hat auf diese Weise gleichzeitig eine Controle, da der Gewichtsverlust des Platinschiffchens einerseits und die Gewichtszunahme der Natronkalkröhre andererseits in bestimmter Beziehung zu einander stehen.

Nachdem die Kohle weggebrannt ist, wird der Inhalt des Platinschiffchens ganz, oder ein abgewogener Theil desselben mit kohlensaurem Natronkali aufgeschlossen. Das Aufschliessen geschieht im zugedeckten Platintiegel, damit der vorhandene Chromeisenstein möglichst wenig angegriffen wird. Man scheidet auf bekannte Weise die Kieselsäure ab, bringt sie auf ein Filter, trocknet, glüht und wägt sie. Neben der Kieselsäure befindet sich auch der Chromeisenstein. Zu seiner Absonderung bringt man dieses Gemenge in eine ziemlich weite Platinschale, rührt es mit verdünnter Salzsäure an und leitet die aus einer Platinblase entwickelte Flusssäure ein bis vollständige Lösung der Kieselsäure erfolgt ist. Wenn chemisch reine liquide Flusssäure zur Verfügung steht, so kann selbstverständlich auch diese benutzt werden; indessen ist die käufliche sogenannte chemisch reine Flusssäure, die längere Zeit in Guttaperchaflaschen aufbewahrt war, nie rein: sie hinterlässt einen merklichen Abdampfungsrückstand. Dampft man die Lösung in der Platinschale zur Trockene, so hinterbleibt neben ganz geringen Spuren von Thonerde ein dunkel gefärbtes Pulver, das Chromeisen. Seine Menge war im vorliegenden Falle so gering, dass eine weitere Trennung seiner Bestandtheile nicht mehr möglich war, qualitativ konnten jedoch Chrom und Eisen mit Bestimmtheit nachgewiesen werden.

Mit dem Filtrate von der Kieselsäure verfährt man nach dem allgemein üblichen Weg; man scheidet die Metalle der 3. und 4. Gruppe mittelst Ammons, Chlorammoniums und Schwefelammoniums aus und bestimmt endlich Kalk und Magnesia im Filtrate des Schwefelammonium-Niederschlages.

Behandlung der 2. Portion des Meteoriten.

Bestimmung der Alkalien und der Metalle der 5. und 6. Gruppe.

2 bis 3 *g* des auf's feinste geriebenen Pulvers werden unter Zusatz von Wasser und Salzsäure mit Flusssäure behandelt bis zur vollständigen Zerlegung, sodann zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Schwefelsäure befeuchtet, um die Fluorverbindungen zu zersetzen, die im Ueber-

schuss angewandte Säure wird abgeraucht und die zurückgebliebene Salzmasse mittelst Salzsäure in Lösung gebracht; dieselbe wird beträchtlich verdünnt, mit Schwefelwasserstoff behandelt und der Niederschlag auf einem Filter gesammelt. Der hierbei erhaltene Niederschlag war im vorliegenden Falle so gering, dass die Trennung des zumeist aus Schwefelkupfer und einer geringen Menge Schwefelzinnes bestehenden Präcipitates nicht mehr vorgenommen werden konnte.

In dem Filtrate kann nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffes die Controle für einzelne Bestandtheile des Meteoriten vorgenommen werden. Will man aber direct zur Alkalienbestimmung schreiten, so fällt man zunächst aus dem Schwefelwasserstoff-Filtrate die Metalle der 3. und 4. Gruppe mittelst Ammons, Chlorammoniums und Schwefelammoniums, fügt zu diesem Filtrate Essigsäure bis zur sauren Reaction und dampft ein; es scheidet sich hierbei etwas in Lösung gegangenes Nickel ab und das im Ueberschusse angewandte Schwefelammonium wird zerstört; Schwefel scheidet sich ebenfalls aus. Man filtrirt und verfährt mit dem Filtrate folgendermaassen: Man fügt hinzu eine Lösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd, erwärmt einige Zeit, setzt unbekümmert um den Niederschlag Ammoniak zu und kocht zur Verjagung des Ueberschusses desselben. Zur Entfernung des Bleiüberschusses, des Kalkes und der Magnesia setzt man kohlensaures Ammoniak zu. Man filtrirt, wäscht den Niederschlag mit kohlensaures Ammon enthaltendem Wasser aus und dampft die Filtrate unter Salzsäurezusatz zur Trockne. Man löst den Rückstand in wenig Wasser, fügt Schwefelwasserstoffwasser zu, um geringe Mengen von Blei auszufällen, filtrirt, dampft zur Trockne ein, glüht die Salzmasse gelinde und wägt die so erhaltenen Chloralkalien. Die Trennung des Kalis von Natron wird mittelst Platinchlorids bewerkstelligt.

Behandlung der 3. Portion.

Bestimmung des Schwefels und Phosphors.

1 bis 2 *g* des Pulvers werden mit 2 Thl. Salpeter und 2 Thl. kohlensaurem Natron zusammen geschmolzen, bis die Masse ruhig fliesst, die Schmelze wird in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert, die Kieselsäure wird abgeschieden und im Filtrate der Schwefel als Barytsulfat bestimmt. Das hiervon abgesonderte Filtrat wird unter Zusatz von Salpetersäure zur Trockne verdampft, sodann in Wasser gelöst,

mit Salpetersäure angesäuert, mittelst molybdänsauren Ammons und nachher durch Fällung mit Magnesiamixtur die Phosphorsäure bestimmt. Aus dem Barytsulfat wird der Schwefel, aus dem Magnesiapyrophosphat der Phosphor berechnet.

Die nach dem hier beschriebenen analytischen Gange erzielten Resultate bei dem Zsadányer Meteoriten waren folgende: 100 Gew.-Thl. des Meteoriten enthalten

$Cu + Sn$	0,63	
Fe	18,23	
Mn	1,64	= 22,26 % Metalle.
Ni	2,76	
Co	Spur	
FeO	11,09	
MnO	Spur	
Al_2O_3	2,23	
Cr_2O_3	0,94	
MgO	16,46	
CaO	3,45	
K_2O	4,31	= 78,53 % Nichtmetalle.
Na_2O	0,31	
S	2,64	
P	0,45	
C	0,21	
Chromeisen	0,56	
SiO_2	34,88	
	100,79	

Ziehen wir von 100,79 noch die dem Schwefel und Phosphor entsprechenden Sauerstoffquantitäten ab, d. i. 1,43 %, so ergibt sich als corrigirte Summe 99,35.

Als interessante Thatsache bei dieser Analyse ist der Umstand zu verzeichnen, dass das Mangan wirklich als metallisches Mangan zugegen ist. Dasselbe wurde durch Quecksilberchlorid in Lösung gebracht; von Manganoxydul sind blos Spuren zugegen. Auffallend ist ferner der hohe Alkali- und namentlich der Kaligehalt.

Berechnen wir aus der vorliegenden Analyse die procentische Zusammensetzung der Silicatmasse und die der Metallkörner, jede separat, so enthalten:

100 Gew.-Thl. der Silicatmasse	
FeO	15,054
Cr_2O_3	1,276
Al_2O_3	3,027
MgO	22,343
CaO	4,683
K_2O	5,850
Na_2O	0,421
SiO_2	47,346
	100,000

100 Gew.-Thl. der Metallkörner	
Cu und Sn	2,323
Mn	6,047
Fe	67,219
Ni	10,177
Co	Spur
S	9,734
P	1,658
C	0,774
Chromeisen	2,065
	99,997

Vereinfachte Butterprüfung nach Hehner's Princip.

Von

E. Reichert in Freiburg i. B.

In seiner Abhandlung «die Analyse des Butterfettes» gibt Hehner*) an, dass er anfänglich versuchte, die flüchtigen Fettsäuren in dem Butterfette dadurch zu bestimmen, dass er die mit verdünnter Schwefelsäure zerlegte Butterseife destillirte und das Destillat mit Natronlauge titrirte, diesen Weg jedoch wieder verliess, da abgesehen von Unzuträglichkeiten in der Ausführung keine constanten Resultate zu erhalten waren. Es ist klar, dass wenn es gelingen würde, eine auf die Destillation gegründete brauchbare Methode zu ermitteln, die Untersuchung der Butter zu einer weit einfacheren, in verhältnissmässig kurzer Zeit auszuführenden und von den so leicht sich einschleichenden Fehlerquellen des unvollständigen Auswaschens und Trocknens der unlöslichen Fettsäuren unabhängigen Arbeit würde.

Eine solche Methode hoffe ich in der vorliegenden Mittheilung darlegen zu können. Dieselbe besteht darin, dass man eine constante Menge Fett verseift, die Seife in einer gewissen Menge Wasser löst, sodann mit einer bestimmten Menge Schwefelsäure zerlegt, hierauf das Ganze der Destillation unterwirft, bis eine bestimmte Menge Destillat übergegangen ist, und nun das letztere mit Natronlauge titrirt. Nach

*) Diese Zeitschrift **16**, 149.

mehreren Versuchen, die passendsten Mengenverhältnisse zu finden, hat sich folgendes specielle Verfahren als sehr empfehlenswerth erwiesen.

2,5 *g* wasserfreies, durch Baumwolle filtrirtes und gereinigtes Fett werden im flüssigen Zustande in einem etwa 150 *cc* fassenden Kölbchen — am besten von der von Erlenmeyer angegebenen Form — abgewogen, sodann 1 *g* festes Kalihydrat und 20 *cc* 80 procentiger Weingeist hinzugefügt. Diese Mischung wird im Wasserbade unter fleissigem Umschütteln so lange behandelt, bis die erhaltene Seife eine nicht mehr aufschäumende, schmierige Masse bildet. Hierauf werden 50 *cc* Wasser in das Kölbchen gegeben und die Seife, nachdem sie sich im Wasser gelöst hat, mit 20 *cc* verdünnter Schwefelsäure (1 *cc* reiner Schwefelsäure auf 10 *cc* Wasser) zerlegt. Man unterwirft nun den Inhalt des Kölbchens der Destillation mit der Vorsicht, dass man, um das Stossen der Flüssigkeit zu vermeiden, einen schwachen Luftstrom durch letztere leitet. Auch empfiehlt es sich eine Kugelröhre mit weiter Oeffnung, wie solche bei der Bestimmung des Siedepunktes angewandt wird, mit dem Kölbchen zu verbinden, um ein Ueberspritzen von Schwefelsäure zu verhüten. Das Destillat, welches namentlich bei butterarmen Fetten und bei rascher Destillation stets etwas feste Fettsäuren absetzt, wird unmittelbar durch ein angefeuchtetes Papierfilter in ein 50 *cc* Fläschchen filtrirt. Nachdem etwa 10—20 *cc* davon übergegangen, giesst man das Destillat wieder in das Kölbchen zurück und setzt hierauf die Destillation fort, bis das Fläschchen genau 50 *cc* Destillat enthält. Das Destillat, welches bei mässigem Gange der Destillation eine wasserhelle Flüssigkeit bildet, wird sofort nach Zusatz von 4 Tropfen Lackmustinctur mit $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge titrirt. Die Titration ist beendet, wenn die blaue Farbe des Lackmus auch nach längerer Zeit bestehen bleibt.

1. Nachweis der Schärfe des Verfahrens.

a) Von einem käuflichen Butterfette wurden 6 Proben nach obigem Verfahren behandelt; das Destillat erforderte an Natronlauge:

1.	2.	3.	4.	5.	6.
10,45	10.45	10,50	10,50	10,45	10,55 *cc*.

b) Von der unten mit Nr. 1 bezeichneten Butter wurden drei Proben in gleicher Weise untersucht; das Destillat erforderte an Natronlauge:

1.	2.	3.
14,50	14,45	14,60 *cc*.

c) Von der Butter Nr. 2 wurden zwei Proben ebenso behandelt; an Natronlauge wurden verbraucht:

1.	2.
14,05	14,05 *cc*.

d) Das Destillat von zwei Proben eines Cocosnussfettes erforderte an Natronlauge:

1.	2.
3,70	3,70 *cc*.

Durch diese Belege dürfte wohl der Beweis erbracht sein, dass die Methode hinsichtlich der Constanz der Resultate allen billigen Anforderungen genügt.

2. Ergebnisse für Butterfett und einige andere Fette:

Im Ganzen wurden nach obiger Methode 13 Sorten käuflicher Butter, 1 Sorte käufliches Butterfett nebst einigen anderen Fetten untersucht. Die Destillate erforderten folgende Mengen Natronlauge in Cubikcentimetern:

Butter Nr. 1 . . .	14,50	Butter Nr. 10 . . .	14,95
« « 2 . . .	14,05	« « 11 . . .	14,20
« « 3 . . .	13,75	« « 12 . . .	13,00
« « 4 . . .	14,30	« « 13 . . .	13,40
« « 5 . . .	14,00	Käufl. Butterfett . .	10,50
« « 6 . . .	14,40	Cocosnussfett . . .	3,70
« « 7 . . .	14,00	Oleo-Margarinbutter .	0,95
« « 8 . . .	13,25	Schweinefett . . .	0,30
« « 9 . . .	13,80	Nierenfett	0,25
		Rüböl	0,25

Die Reinheit der 13 untersuchten Buttersorten vorausgesetzt, ergibt sich für Butterfett die Durchschnittszahl 13,97 oder abgerundet 14,00 mit einer wahrscheinlichen Abweichung von $\pm$ 0,45 *cc* Natronlauge. Vorbehaltlich der Ergebnisse anderweiter Untersuchungen, die am zweckmässigsten auf landwirthschaftlichen Versuchsstationen ausgeführt werden dürften, kann man jede Butter, welche über 13 *cc* Natronlauge erfordert, als ächt bezeichnen; dagegen glaube ich die Aechtheit beanstanden zu müssen, sobald weniger als 12,5 *cc* Natronlauge erfordert werden. Das käufliche Butterfett, welches nur 10,50 *cc* Natronlauge erforderte, war demnach nicht rein, sondern nach der unten entwickelten Formel mit annähernd 25 Procent fremdem Fett versetzt,

was mir auch der Händler, von dem solches bezogen wurde, auf meine Anfrage stillschweigend zugestand.

3. Ergebnisse für Fettmischungen.

Von den Fetten, welche zur Fälschung der Butter dienen, kommen vorzugsweise Schweinefett, Nierenfett von Rindern und gereinigtes Rüböl, welches als Handelswaare den schöner klingenden Namen Sesamöl führt, in Betracht. Cocosnussfett dürfte seines ranzigen Geruchs und kratzenden Geschmacks wegen nur ausnahmsweise Verwendung finden. Um das Gesetz aufzufinden, nach welchem der Verbrauch an Natronlauge mit dem Butterfettgehalte einer Fettmischung zunimmt, wurden zwei Versuchsreihen ausgeführt.

a) Es wurde Butterfett und Schweinefett in bestimmten Verhältnissen zusammengeschmolzen und die einzelnen Mischungen wie oben untersucht. Das Ergebniss ist nachstehend mitgetheilt; die erste mit B vorbemerkte Zeile gibt die Butterfettprocente, die zweite mit n vorbemerkte die erforderlichen Cubikcentimeter Natronlauge:

B	0	20	40	60	80	100
n	0,30	3,10	5,90	8,50	11,50	14,30
Differenz	2,80	2,80	2,60	3,00	2,80.	

Aus dieser Zahlenreihe lässt sich auf das Gesetz schliessen, dass der Gehalt an Butterfett und der Verbrauch an Natronlauge im gleichen Verhältniss zunehmen. Bezeichnet man daher mit a und b zwei noch zu bestimmende Coëfficienten, so kann man setzen

$$B = a\,(n - b).$$

Berechnet man aus den obigen Daten die wahrscheinlichsten Werthe von a und b, so erhält man:

$$B = 7{,}20\,(n - 0{,}32) \text{ und } n = 0{,}1389\,B + 0{,}32.$$

Aus der letzten Gleichung ergibt sich, wenn man B der Reihe nach gleich 0, 20, 40 etc. setzt und die berechnete Menge Natronlauge mit der gefundenen vergleicht:

B	0	20	40	60	80	100
n gef.	0,30	3,10	5,90	8,50	11,50	14,30
n ber.	0,32	3,10	5,88	8,65	11,43	14,21.

Die Abweichungen der gefundenen und der berechneten Werthe sind so klein, dass sie noch innerhalb der Fehlergrenze der Titrirmethode liegen.

b) Um das oben ausgesprochene Gesetz noch schärfer zu begründen, wurden Mischungen von Butterfett und einem Fett, welches aus 50 % Schweinefett, 30 % Nierenfett und 20 % Rüböl zusammengeschmolzen war, in je zwei Proben untersucht und folgende Resultate erhalten:

B	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
n_1	0,20	1,65	3,15	4,60	5,95	7,30	8,90	10,15	11,55	13,00	14,50
n_2	0,20	1,65	3,15	4,50	6,10	7,45	8,75	10,20	11,60	13,20	14,50
Mittel	0,20	1,65	3,15	4,55	6,02	7,37	8,82	10,17	11,58	13,10	14,50

Berechnet man aus diesen Daten wieder die wahrscheinlichsten Werthe von a und b, so erhält man

$$B = 7{,}046\,(n - 0{,}28) \text{ und } n = 0{,}1420\,B + 0{,}28.$$

Stellt man die aus der letzten Gleichung sich ergebenden Werthe von n mit den durch den Versuch gefundenen Mittelwerthen zusammen, so findet man:

B	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
n gef.	0,20	1,65	3,15	4,55	6,02	7,37	8,82	10,17	11,58	13,10	14,50
n ber.	0,28	1,70	3,12	4,54	5,96	7,38	8,80	10,22	11,64	13,06	14,48

Die gefundenen und die berechneten Werthe stimmen augenscheinlich so gut zusammen, dass das oben ausgesprochene Gesetz als erwiesen betrachtet werden darf.

4. Bestimmung des wahrscheinlichsten Gehaltes einer Fettmischung an Butterfett.

Dieselbe kann nach der bekannten Formel

$$B = a\,(n - b)$$

geschehen, wenn man die Werthe von a und b so wählt, dass sie den wahrscheinlichsten Werthen von n für reine Butter und die zur Fälschung angewendeten Fette entsprechen. Für $B = 0$ schwankt der Werth von n zwischen 0,28 und 0,32 und kann somit gleich 0,30 gesetzt werden. Man hat daher:

$$0 = a\,(0{,}30 - b) \text{ und hieraus } b = 0{,}30.$$

Für $B = 100$ ist der wahrscheinlichste Werth von n nach den 13 Untersuchungen von Butter gleich $14{,}00 \pm 0{,}45$; somit hat man:

$$100 = a\,(14{,}00 \pm 0{,}45 - 0{,}30) \text{ und daraus } a = 7{,}30 \pm 0{,}24.$$

Die obige Gleichung geht daher über in:

$$B = (7{,}30 \pm 0{,}24)\,(n - 0{,}30),$$

d. h. um den wahrscheinlichen Butterfettgehalt eines Fettgemisches in Procenten zu finden, ziehe man von der Anzahl der zur Titration verbrauchten Cubikcentimeter Natronlauge 0,30 ab und multiplicire den Rest mit 7,30.

Der wahrscheinliche Fehler, welcher bei dieser Bestimmung begangen wird, beträgt:

$$\pm 0{,}24 \, (n - 0{,}30).$$

Hiernach wird derselbe um so grösser, je grösser n, also auch der Buttergehalt, ist und beträgt z. B. für n = 14 und B = 100

$$\pm 0{,}24 \,.\, 13{,}7 = \pm 3{,}3 \,\%.$$

Es ist klar, dass über die Grenzen der Gültigkeit dieser Zahlenwerthe weitere und in grösserem Umfange ausgeführte Untersuchungen zu entscheiden haben. Sollte sich dabei die von mir ausgesprochene Ansicht bestätigen, dass ein Butterfett, welches nur 12,5 *cc* Natronlauge erfordert, schon verfälscht ist, so wäre man mittelst der angegebenen Methode im Stande Verfälschungen von Butterfett, welche mehr als 10 % betragen, mit Bestimmtheit nachzuweisen.

Bestimmung geringer Mengen Blei.

Von

Gustav Bischof,
Analytischem Chemiker in London.

In den letzten Jahren bin ich wiederholt in die Lage gekommen, geringe Mengen Blei in Mineralwasser und andern Flüssigkeiten bestimmen zu müssen. Die Concentration des Bleies durch Eindampfen der Flüssigkeiten ist oft aus verschiedenen Gründen nur innerhalb gewisser Grenzen praktisch und wird lästig, wenn es sich darum handelt, Spuren, die weit weniger als 0,00001 *g* betragen, zu bestimmen.

Ich ging nun aus von dem meines Wissens zuerst von Pelouze vorgeschlagenen colorimetrischen Verfahren, Schwefelwasserstoff in die saure Lösung einzuleiten. Bald fand ich jedoch, dass hiermit beinahe immer viel zu niedrige Resultate erhalten wurden. So bildet sich, wenn Chlorwasserstoffsäure zugegen ist, wie bekannt, immer mehr oder weniger Chlorblei ohne durch Schwefelwasserstoff zersetzt zu werden. Ja es kann auf diese Weise vorkommen, dass Schwefelwasserstoff in solchen blei-

haltigen Lösungen gar keine Fällung oder selbst Färbung hervorbringt. Dies fand ich beispielsweise in einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd mit überschüssiger Essigsäure, die auf 21 *cc* Flüssigkeit neben 0,00001 *g* Blei nur 10 Tropfen concentrirter reiner Chlorwasserstoffsäure enthielt. Schwefelwasserstoff wurde in verhältnissmässig bedeutendem Ueberschusse eingeleitet, natürlich hatte es aber kein Interesse für mich, das Einleiten Stunden lang fortzusetzen, weil der ausgeschiedene Schwefel den colorimetrischen Vergleich unmöglich macht.

Sogar ein nicht sehr bedeutender Ueberschuss von Essigsäure verursacht, dass das Resultat zu niedrig ausfällt, so wurde, als ich zu der eben beschriebenen Lösung statt der Chlorwasserstoffsäure 1 *cc* Essigsäure setzte, das Blei um 16 Procent zu niedrig angezeigt. Ob die genannten die einzigen Fehlerquellen sind, bleibt noch zu entscheiden.

Durch nachstehend beschriebene kleine Abänderung ist es mir gelungen, wenigstens obige Fehlerquellen zu vermeiden. Nehmen wir an, es sei durch Eindampfen der Rückstand eines Mineralwassers erhalten worden. Er wird geglüht und mit möglichst geringem Ueberschuss reiner Chlorwasserstoffsäure digerirt; die Lösung wird durch ein kleines Filter filtrirt und ausgewaschen. In das Filtrat leitet man Schwefelwasserstoff in mässigem Ueberschuss, 30 Blasen aus meinem Apparat sind meist hinreichend. Die Lösung wird erst mit möglichst wenig Ammoniak, und dann wieder mit reiner Chlorwasserstoffsäure übersättigt.

Das Princip der Abänderung ist leicht verständlich. Einmal arbeite ich auf diese Weise immer mit einem der Quantität und Qualität nach nahe constanten Säureüberschuss, und, was die Hauptsache ist, Schwefelammonium zersetzt das Chlorblei vollständig, ohne dass der spätere geringe Säureüberschuss wieder Chlorblei bilden könnte. Als ich die vorhin erwähnte Lösung, welcher 10 Tropfen Salzsäure zugesetzt waren, auf diese Weise behandelte, erhielt ich 0,0000096 statt 0,00001 Blei.

Mitunter sind Lösungen von Rückständen nicht geeignet, sofort direct wie angegeben colorimetrisch bestimmt zu werden. In diesem Falle schüttelt man den wie vorstehend erhaltenen Niederschlag von Schwefelblei heftig, damit er sich zusammenballe, filtrirt durch ein kleines Filter, wäscht aus und löst den Rückstand mit einigen Tropfen reiner concentrirter Chlorwasserstoffsäure. Das Filtrat wird dann genau wieder behandelt, wie das erste durch Schwefelwasserstoff erhaltene. Dieses Sammeln des Schwefelwasserstoff-Niederschlages auf einem Filter

hat auch den Vortheil, dass man sicherern Aufschluss über die Natur desselben erhält. Schwefelkupfer ist selbst in heisser Chlorwasserstoffsäure nicht ganz leicht löslich, während die Flimmer von Schwefelblei auf Zusatz der kalten Säure sofort verschwinden.

Zum Vergleich fertige ich eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd mit nicht zu geringem Ueberschuss von Essigsäure an, welche 0,0001 *g* Blei in 1 *cc* enthält, und verdünne sie zum Gebrauch auf das Zehnfache. Eine absolut reine, auch von Arsen vollkommen freie Chlorwasserstoffsäure und grösste Reinlichkeit sind natürlich unerlässlich.

Für den colorimetrischen Vergleich füge ich in einer Probirröhre zu etwa 15 *cc* destillirten Wassers aus der Bürette die Menge Normallösung, welche erfahrungsmässig ungefähr der erhaltenen Färbung der Probeflüssigkeit entspricht. Die Lösung, welche am stärksten ist, wird dann mit destillirtem Wasser verdünnt, bis die Färbung in beiden Flüssigkeiten gleich erscheint, wenn man durch eine gleich hohe Flüssigkeitssäule nach einer weissen Fläche hinsieht. Die beiden Probirröhren sind, so weit die Flüssigkeit reicht, beim Vergleich mit den Händen zu umschliessen, und um Täuschungen vorzubeugen, ist anzurathen, dass sie numerirt sind, ohne während des Vergleiches unterschieden werden zu können. Fällt die Entscheidung dann wiederholt in derselben Weise aus, so kann man sicher sein, sich nicht zu irren. Die in der Probeflüssigkeit vorhandene Menge Blei verhält sich zu der in der Normallösung wie die Volumina beider.

Zweckmässig wird die Normallösung von Zeit zu Zeit darauf geprüft, ob die directe Färbung durch Schwefelwasserstoff der gleichkommt, welche entsteht, wenn die Lösung wie die Probeflüssigkeiten behandelt wird. Die mit Schwefelwasserstoff behandelten Flüssigkeiten, welche colorimetrisch verglichen werden sollen, müssen möglichst wenig geschüttelt werden, weil ihre Färbung sonst durch Zusammenballen des Niederschlages leicht bedeutend heller wird.

Selbstredend ist dieses Verfahren auch auf andere Metalle der fünften Gruppe anwendbar.

Zur Bestimmung des Kohlenstoffs im Roheisen.

Von

L. Klein.

In seiner Mittheilung «Zur Bestimmung der Kohlensäure» *) gibt Prof. Classen eine Modification des Fresenius'schen resp. Kolbe'schen Apparates zur Bestimmung der Kohlensäure an und empfiehlt denselben auch als Ersatz des von Ullgren vorgeschlagenen und in Fresenius' Quant. Analyse 5. Aufl. S. 820 beschriebenen Apparates zur Bestimmung des Kohlenstoffs im Roheisen. **) Der Hauptvortheil dieser Modification besteht in einer besseren Construction des Kühlers, der sämmtliche Säuredämpfe und den grössten Theil des Wasserdampfes zu condensiren im Stande ist, so dass zum völligen Trocknen der Kohlensäure nur eine einzige, mit Glasperlen und etwas conc. Schwefelsäure gefüllte U-Röhre nöthig ist.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Classen habe ich einige Versuche angestellt, um diesen Apparat zur Bestimmung des Kohlenstoffs im Roheisen zu prüfen und habe gefunden, dass sich diese Art der Bestimmung des Kohlenstoffs vor der Verbrennung im Sauerstoffstrom durch leichte Ausführung und Ersparniss an Zeit wesentlich auszeichnet.

Die zur Untersuchung verwandten Eisensorten wurden in der von Creath vorgeschlagenen Kupferchlorid-Chlorammoniumlösung zersetzt. ***) Die Lösung geht bei Roheisensorten, welche den Kohlenstoff vorzugsweise als Graphit enthalten, in wenigen Stunden vor sich, bei Eisen mit chemisch gebundenem Kohlenstoff dauert sie etwas länger. Auf je 1 *g* Eisen genügen 20—25 *cc* Kupferlösung. Die Trennung des ausgeschiedenen Kohlenstoffs und metallischen Kupfers von der Lösung geschieht durch Filtration auf einem lose mit Asbest verstopften gewöhnlichen Trichter, womöglich unter Anwendung einer Saugpumpe. Zur Entfernung des gebildeten und ausgeschiedenen Kupferchlorürs wäscht man den Rückstand zuerst mit conc. Chlorwasserstoffsäure und dann mit Alkohol bis zur Entfernung der letzten Spuren von Chlor vollständig

*) Diese Zeitschrift **15**, 288.

**) Ueber eine frühere, von Prof. Classen angegebene Modification dieses Apparates vergleiche dessen „Quantitative Analyse" p. 206.

***) Zur Darstellung dieser Flüssigkeit löst man 340 *g* Kupferchlorid und 214 *g* Chlorammonium in 1850 *cc* Wasser. (Engen. and. Min. Journ. **23**, 168.)

aus.*) Der Trichterinhalt wird nun in einen etwa 200 *cc* fassenden, eng- und starkhalsigen Kolben gebracht und zuerst krystallisirte Chromsäure (auf je 2 *g* Eisen ca. 6 *g*) und dann Schwefelsäure (2 Thl. conc. Schwefelsäure und 1 Thl. Wasser) zugesetzt. Der Kolben wird dann gleich mit dem übrigen Theile des Apparates verbunden und der Inhalt gelinde erwärmt. Schon bei Beginn des Versuches muss ein langsamer, ganz regelmässiger Luftstrom durch den Apparat hindurchziehen, weil sonst leicht eine Verstopfung der Trichterröhre eintritt. Man steigert nun ganz allmählich die Hitze und kocht schliesslich den Inhalt des Kolbens, zur Austreibung der von der Flüssigkeit absorbirten Kohlensäure, etwa eine viertel Stunde lang. Sind die Natronkalkröhren vollständig erkaltet, so unterbricht man und bestimmt die Gewichtszunahme derselben.

Folgende Zahlen mögen als Belege für die Genauigkeit des Verfahrens hier Platz finden:

Roheisensorte I.

Die Bestimmung des Kohlenstoffs durch Verbrennung ergab .	3,34 %
« « « « « Oxydation mit Chromsäure	3,39**) «
	3,37**) «
	3,45 «
	3,46 «

Roheisensorte II.

Durch Verbrennung wurde erhalten	3,318 %
« Oxydation mit Chromsäure	3,32 «
. . . . .	3,32 «
. . . . .	3,33 «
. . . . .	3,37**) «
. . . . .	3,38**) «

Aachen, Laboratorium des Polytechnikums, Juli 1878.

*) Die Anwesenheit von Chlorverbindungen gibt zur Bildung von Chromoxychlorid Veranlassung, welches sich in bekannter Art mit Natronkalk zersetzt und zu unrichtigen Resultaten führt. Durch das Auswaschen mit Alkohol wird der fein vertheilte Kohlenstoff leicht vom Rande des Trichters abgespült und kann dann nach dem Trocknen bequem aus dem Trichter entfernt werden.

**) Bei diesen Analysen wurde eine schwache Bildung von Chromoxychlorid im Kolben beobachtet; es war also aus dem ausgeschiedenen Kupfer und Kohlenstoff nicht sämmtliches Chlor beim Auswaschen entfernt worden.

Ueber die Erkennung der Chromate und der freien Chromsäure.

Von

Ed. Donath.

Es kann mitunter, namentlich für technische Zwecke, von Werth sein zu erkennen, ob in einer Lösung neben vorwiegendem Alkalibichromat auch Monochromat vorhanden ist und umgekehrt, und ob eine Lösung von chromsauren Salzen auch freie Chromsäure enthält. Ich habe nun folgenden Weg als zu dem angeführten Zwecke geeignet gefunden.

Eine Lösung von Kaliummonochromat mit einer neutralen (säurefreien) Mangansulfatlösung versetzt, ändert ihre Farbe von gelb ins gelbrothe und beim Erhitzen entsteht ein schwerer, krystallinischer, schwarzbrauner Niederschlag, welcher nach C. Freese*) die Zusammensetzung $Mn_2\,Cr\,O_5 + 2$ aq. hat. Beim Kochen von Kaliumbichromatlösung mit Mangansulfat entsteht dieser Niederschlag nicht. Um daher in einer Lösung neben Bichromat auch Monochromat nachzuweisen, bringt man einige Cubikcentimeter (eventuell nach vorheriger Concentration durch Eindampfen) dieser Lösung zum Kochen und setzt nun einen Tropfen einer mässig verdünnten Mangansulfatlösung zu, wobei — wenn neutrales Chromat vorhanden — sofort der erwähnte Niederschlag entsteht.

Ein Vorhandensein von Bichromat in einer vorwiegend Monochromat enthaltenden Lösung gibt sich zwar schon bei nicht ganz unbeträchtlichen Mengen des ersteren durch die rothgelbe Färbung der Lösung gegenüber der rein sattgelben des Monochromates zu erkennen, um es aber sicher nachzuweisen, bringt man einige Cubikcentimeter einer nicht sehr concentrirten Natriumhyposulfitlösung zum Kochen und setzt nun das gleiche Volumen der zu prüfenden, vorher ebenfalls erhitzten Lösung zu. Bei Vorhandensein von Bichromat entsteht nun sofort oder beim weiteren Kochen ein Niederschlag oder zum mindesten deutliche Trübung, herrührend von gebildetem braunem Chromsuperoxyd, das nach E. Hintz**) der Zusammensetzung $Cr_4\,O_9\,H_2$ entspricht.

Vollkommen sicher lässt sich auch das Vorhandensein freier Chromsäure in einer vorwiegend Bichromat enthaltenden Lösung nachweisen. Versetzt man nämlich eine Lösung von Kaliumbichromat mit Jodkalium,

---

*) C. Freese, Poggendorff's Annalen **140**, 253.
) E. Hintz, Annalen Chem. und Pharm. **169, 370.

so wird kein Jod ausgeschieden, was man dadurch erkennt, dass zugesetzter Schwefelkohlenstoff nach dem Schütteln der Mischung keine Färbung annimmt. Auch Kaliumtrichromat scheint selbst keine Jodausscheidung zu bewirken, denn concentrirte Lösungen desselben, mit Jodkalium versetzt und mit Schwefelkohlenstoff geschüttelt, bewirkten stets nur sehr schwache Färbung des letzteren.*) Durch freie Chromsäure findet aber sofort Jodausscheidung statt; die geringsten Mengen derselben, als solche den Bichromatlösungen zugesetzt, bewirkten mit Jodkaliumlösung und Schwefelkohlenstoff zusammengebracht, stets starke purpur-violette Färbung des letzteren.

Die Bestimmung von schwefligsauren und unterschwefligsauren Salzen.

Von

Dr. Jakob Grossmann.

Bei der Fabrikation von Soda und Aetznatron ist es oft von Nutzen die Menge des unterschwefligsauren und schwefligsauren Natrons in den Zwischenproducten zu bestimmen. Ich bediene mich hierzu seit einiger Zeit einer Methode, die genaue Resultate gibt und sehr einfach in der Ausführung ist. Dieselbe beruht auf indirecter Analyse, einer Bestimmungsweise, die sich in diesem Falle besonders eignet, weil die Zahlenwerthe der Coëfficienten für die Unbekannten bedeutend von einander abweichen. Da es die Erklärung vereinfacht, so werde ich im Folgenden nur von den Natriumverbindungen sprechen; es versteht sich von selbst, dass man die Resultate von diesen auf jede beliebige Base umrechnen kann.

Nehmen wir zuerst an, dass wir eine Mischung von unterschwefligsaurem und schwefligsaurem Natron, frei von Sulfat, in Lösung hätten. Bestimmen wir darin einerseits, wie viele Gramm Jod ein aliquoter Theil dieser Mischung (mit Essigsäure angesäuert) erfordert, um mit Stärke die bekannte Endreaction zu zeigen, und andererseits, wie viele Gramm Sulfat ein gleicher Theil der Mischung bei vollständiger Oxydation mit

---

*) Diese dürfte durch einen nach der Art der Darstellung des Präparates sehr wahrscheinlichen Gehalt an freier Chromsäure verursacht sein.

Chlor oder Brom liefert, so sind wir im Stande, zwei Gleichungen aufzustellen, aus denen sich die Unbekannten leicht berechnen lassen.

Sei

x_1 = Gramm Jod, die dem $Na_2 S_2 O_3$ entsprechen

y_1 = « « « « $Na_2 SO_3$ «

A = « « welche die Einheit beim Titriren mit Stärke erfordert,

B = « $Na_2 SO_4$, welche die Einheit bei vollständiger Oxydation liefert,

so ist

$$x_1 + y_1 = A.$$

$$\frac{2\,Na_2\,SO_4}{J} \cdot x_1 + \frac{Na_2\,SO_4}{2\,J} \cdot y_1 = B,$$

woraus sich berechnet

$$x_1 = \frac{2\,J}{3\,Na_2\,SO_4} \cdot B - \frac{1}{3}\,A$$

$$y_1 = \frac{4}{3}\,A - \frac{2\,J}{3\,Na_2\,SO_4} \cdot B.$$

Um das Resultat als Gramm $Na_2 S_2 O_3$ und $Na_2 SO_3$ zu erhalten, ist es nur nöthig, x_1 mit $\frac{Na_2\,S_2\,O_3}{J}$, und y_1 mit $\frac{Na_2\,SO_3}{2\,J}$ zu multipliciren. Wir finden dann

$$x = \text{Gramm } Na_2\,S_2\,O_3$$

$$= \frac{2\,Na_2\,S_2\,O_3}{3\,Na_2\,SO_4} \cdot B - \frac{Na_2\,S_2\,O_3}{3\,J} \cdot A$$

$$= 0{,}741784\ B - 0{,}414698\ A.$$

$$y = \text{Gramm } Na_2\,SO_3$$

$$= \frac{2\,Na_2\,SO_3}{3\,J} \cdot A - \frac{Na_2\,SO_3}{3\,Na_2\,SO_4} \cdot B$$

$$= 0{,}661417\ A - 0{,}295775\ B.$$

Bekanntermaassen muss beim Titriren mit Jod die Verdünnung berücksichtigt werden. Wenigstens zwei Titrirungen sollten bei der Analyse dieser Verbindungen angestellt werden.

Ist Sulfid vorhanden, so ist es am besten, dies durch $Cd\,CO_3$ fort zu schaffen, ehe man die Analyse der anderen Verbindungen beginnt. Wenn neben unterschwefligsauren und schwefligsauren Salzen Sulfat zugegen ist, so ist es nothwendig, dies für sich zu bestimmen. Das wirkliche Sulfat, welches wir so finden, vom totalen Sulfat abgezogen, ist gleich B. Das wirkliche Sulfat kann in folgender Weise bestimmt werden. Ueber die zu untersuchende Flüssigkeit (die mit $Na\,H\,CO_3$ versetzt ist) wird

in einem Kolben (mit doppeltdurchbohrtem Stopfen) Kohlensäure geleitet, bis alle Luft verdrängt ist; sodann wird die Flüssigkeit erhitzt, Salzsäure im Ueberschuss zugesetzt und im Kohlensäurestrom auf ein Viertel des ursprünglichen Volumens verdampft. Nach dem Filtriren wird mit Chlorbaryum wie gewöhnlich gefällt.

0,2138 *g* $Na_2 S\Theta_4$, mit einem sehr grossen Ueberschuss von $Na_2 S_2 \Theta_3$ und $Na_2 S\Theta_3$ gemengt und in der mitgetheilten Weise behandelt, gaben 0,2151 *g* $Na_2 S\Theta_4$.

Eine Mischung wurde bereitet, die in der Einheit enthielt

$Na_2 S\Theta_4$.	0,4165 *g*	=	39,06 Proc.
$Na_2 S_2 \Theta_3$.	0,3946 *g*	=	37,01 «
$Na_2 S\Theta_3$.	0,2551 *g*	=	23,93 «
	1,0662 *g*		100,00

und die folgenden Daten erhalten

Totales $Na_2 S\Theta_4$ . . 1,4174 *g*
Wirkliches « . . 0,4165 *g*

daher B = 1,0009

ferner A = 0,83319

woraus sich berechnet

$Na_2 S\Theta_4$.	0,4165 *g*	=	38,98
$Na_2 S_2 \Theta_3$.	0,3969 *g*	=	37,15
$Na_2 S\Theta_3$.	0,2550 *g*	=	23,87
	1,0684 *g*		100,00

Anwendung der Hempel'schen Lampe zum Probiren von Silberlegirungen auf trockenem Wege für Vorlesungen.

Von

Professor Dr. **Bronner.**

Bekanntlich geschieht in den Laboratorien der Münzämter die Untersuchung einer Silberlegirung auf ihren Gehalt an Feinsilber dadurch, dass eine abgewogene Menge derselben auf einer Kapelle von Knochenasche mit reinem (wenigstens silberfreiem) Blei zusammengeschmolzen und durch starkes Erhitzen bei Luftzutritt (in einer Muffel) »abgetrieben« wird, wobei sich die geschmolzenen Oxyde des Kupfers und des Bleies

in die Knochenasche hineinziehen, so dass endlich ein Korn von reinem Silber übrig bleibt; wird das Gewicht des letzteren bestimmt, so ergibt sich der Gehalt der Legirung durch eine leichte Rechnung. Diese Operation ist einfach, auch hinreichend genau und erlaubt namentlich, eine grössere Anzahl Proben zu gleicher Zeit auszuführen, weil die gebräuchlichen Thonmuffeln leicht ein Dutzend und mehr Kapellen fassen. Für den Unterricht eignet sie sich aber gar nicht, weil, um eine Probe zu Ende zu führen, der Ofen mindestens $1^1/_2$ Stunden geheizt werden muss und zwar etwa eine Stunde, um die erforderliche Gelbrothglühhitze zu erreichen, und etwa eine halbe Stunde zum Abtreiben; und dabei wird eine Masse Brennmaterial verbraucht.

Die von Herrn Dr. W. Hempel angegebene Lampe mit einfachem Bunsen'schem Brenner*) bietet nun ein sehr willkommenes Mittel, um beim Unterricht nicht nur das Princip des Abtreibens praktisch zu erläutern, sondern — bei einiger Uebung — auch eine quantitative Probe auszuführen und zwar in der Zeit von höchstens einer Viertelstunde.

Ich darf voraussetzen, dass die Einrichtung der Hempel'schen Lampe, einer für die praktische Chemie sehr werthvollen Errungenschaft, den Lesern dieser Zeitschrift bekannt sei. An die Stelle des Tiegels bringt man eine gewöhnliche Kapelle und setzt diese auf einen Triangel aus Eisen- oder Platindraht, der auf dem inneren Thoncylinder aufsitzt. Auf diese Kapelle legt man die gewogene Silberlegirung im Gewicht von nicht viel über 1 *g*, z. B. ein Zwanzigpfennigstück. Hierzu gibt man sogleich die entsprechende Menge Blei, z. B. etwa 2 *g*; es ist überflüssig, das Blei genau zu wiegen, weil auch 1 *g* oder 3, sogar 4 *g* ganz passend sind. Man setzt den Deckel auf den äusseren Thoncylinder, umgibt diesen mit dem eisernen Mantel, der als Schornstein dient, und zündet das Gas an. Nach fünf Minuten ist das Metall zwar geschmolzen, aber die zum Gelingen der Arbeit erforderliche hohe Temperatur ist erst nach weiteren fünf Minuten sicher erreicht. Man hebt nun rasch den Schornstein ab, entfernt den Deckel und leitet aus einem bereit stehenden mit Sauerstoffgas gefüllten Gasbehälter einen Strom dieses Gases durch eine mit sehr feiner Mündung versehene Metallröhre auf die Oberfläche der geschmolzenen Bleisilberlegirung. Sofort fängt die flüssige Metallkugel an zu rotiren, geräth durch die bei der eintreten-

*) Diese Zeitschrift **16**, 454.

den Oxydation der unedlen Metalle frei werdende Wärme ins lebhafteste Gelbrothglühen und ein dicker Rauch von Bleioxyd steigt auf, während ein anderer Theil der entstandenen Oxyde begierig durch die Knochenasche aufgesogen wird. Die Metallkugel wird dabei zusehends kleiner und kleiner und nach höchstens zwei Minuten rotirt das Silberkorn nicht mehr und erscheint nun völlig rein und blank, trotzdem dass der Sauerstoff fortwährend darauf strömt. Der Versuch ist zu Ende.

Zum Gelingen ist aber wesentlich, dass die Temperatur sehr hoch und dass die Oeffnung der den Sauerstoff zuführenden Röhre recht fein sei, höchstens vom Querschnitt der Platinhütchen an den gewöhnlichen Löthrohren. Ist diese Oeffnung nämlich zu gross, strömt also zuviel Sauerstoff aus, so kann Abkühlung der Metallkugel eintreten, so dass diese erstarrt, oder, wenn keine Abkühlung eintritt, ist die Einwirkung so heftig, dass eine Menge Metallkügelchen nach allen Seiten herum geworfen werden und dann ist wenigstens die quantitative Bestimmung misslungen. Atmosphärische Luft kann man nicht statt Sauerstoff nehmen, offenbar weil der Stickstoff zu sehr abkühlt; wenigstens ist mir der Versuch mit Luft niemals völlig gelungen. Ein Zwanzigpfennigstück im Gewicht von 1,091 *g* gab ein Silberkorn von 0,985 *g*; dies gibt einen Feingehalt von 903 Tausendteln statt 900.

Der Verbrauch an Leuchtgas ist nicht von Belang und auch der an Sauerstoff ist gering.

Stuttgart, im October 1878.

Zur Untersuchung des Butterfettes.

Von

B. E. Dietzell und M. G. Kressner.

Von den verschiedenen Methoden der Butterconservirung ist bekanntlich in Südbayern, namentlich in dem wegen seiner Käse- und Butterproduction rühmlichst bekannten Allgäu die des Einschmelzens allgemein gebräuchlich. Eine so dargestellte Schmalzbutter im Gewicht von circa 16 Pfund wurde vor einiger Zeit von Schwangau nach Füssen verkauft.

Nach Verlauf von 3 Wochen stellte der Käufer dieses Butterschmalzes dasselbe der Verkäuferin, einer Gutsbesitzerin, mit dem Bemerken zur Disposition, dass dasselbe mit einem fetten Oel vermengt

sein müsse, weil aus einem am Boden des Topfes befindlichen Sprung eine Flüssigkeit, die man für ein billiges Oel (Mohn- oder Rüböl) hielt, im ungefähren Gewicht eines $^1/_2$ Pfundes ausgelaufen sei.

Eine polizeiliche Anzeige war Veranlassung, dass diese Sache zur gerichtlichen Verhandlung kam, in deren Folge die Beschuldigte wegen Vergehens des Betrugs im Zusammenhange mit einem Vergehen wegen Verkaufs gefälschter Lebensmittel verurtheilt wurde.

Vom Bezirksgericht wurde das corpus delicti an das Laboratorium des schwäbischen Kreiscomité's gesandt, in Folge dessen wir veranlasst waren, durch geeignete Untersuchungen festzustellen, ob hier eine Verfälschung des Schmalzes vorliege oder nicht.

Das Oel hatte ein specifisches Gewicht von 0,9228 bei 19° C. und erstarrte bei 0 bis 2° C., stimmte also in diesen seinen physikalischen Eigenschaften mit dem Oel, welches seinerzeit Chevreul aus Butterschmalz dargestellt hatte, annähernd überein. Dieser annähernden Uebereinstimmung konnte jedoch selbstverständlich eine überzeugende Beweiskraft nicht zuerkannt werden, und um in diesem Fall eine sichere Entscheidung treffen zu können, bestimmten wir in der übersandten öligen Probe die unlöslichen Fettsäuren nach der von O. Hehner angegebenen Methode.

Wir fanden unlösliche Fettsäuren in Procenten:

a) 85,05
b) 85,23.

In Anbetracht dieser sehr niedrigen Procentzahlen, welche die unlöslichen Fettsäuren unseres Butterschmalzes in beiden Fällen lieferten, durfte wohl mit voller Entschiedenheit ausgesprochen werden, dass dasselbe mit anderen Thierfetten nicht verfälscht sei. In Bezug auf Pflanzenfette dagegen waren wir zu einem solchen Ausspruch noch nicht berechtigt. Um uns in dieser Beziehung Klarheit zu verschaffen, bestimmten wir zunächst im Palmöl, Rüböl, Mohnöl und Sesamöl die unlöslichen Fettsäuren, indem wir annahmen, dass Olivenöl seines Preises, Leinöl schon seiner physikalischen Eigenschaften halber als Verfälschungsmittel für Butterschmalz nicht berücksichtigt zu werden braucht.

Wir fanden

im Palmöl	unlösliche	Fettsäuren	in	Proc.	95,6
« Rüböl	«	«	«	«	95,0
« Mohnöl	«	«	«	«	95,38
« Sesamöl	«	«	«	«	95,60

Das Butterfett scheint sich hiernach durch seinen geringen Gehalt an unlöslichen Fettsäuren nicht nur von den Thierfetten, sondern auch im gleichen Maass von den Pflanzenfetten zu unterscheiden. Unter letzteren scheinen namentlich Palmöl und Sesamöl ihres Preises und ihrer Eigenschaften wegen ganz besondere Beachtung als Butterfälschungsmittel zu verdienen.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

H. Fresenius.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes fester Körper hat W. Wedding*) einen Apparat construirt, durch welchen das Volumen des betreffenden Körpers in Cubik-Millimetern ermittelt wird. Das Gewicht des Körpers in Milligrammen dividirt durch dieses Volumen ergibt ohne weiteres das specifische Gewicht, da 1 Cubik-Millimeter Wasser 1 Milligramm wiegt.

Die Form eines solchen Apparates wird den verschiedenen Zwecken anzupassen sein. In der Originalabhandlung ist eine vorzugsweise zur Ermittelung des specifischen Gewichtes von prismatischem Schiesspulver bestimmte Ausführung in natürlicher Grösse abgebildet. Dieser Apparat besteht im wesentlichen aus einem cylindrischen Gefässe von Stahl nebst einem Deckel, der mit seinem übergreifenden Rande mittelst des daran befindlichen feinen Gewindes sehr sauber auf und nieder geschraubt werden kann. Der Deckel trägt an seiner Unterfläche einen genau in den Cylinder passenden Kolben aus Hartgummi, der unten konisch ausgedreht ist und nach oben durch den Deckel in ein sehr enges Glasrohr ausläuft. Zur Drehung des Deckels dienen zwei Handgriffe mit Holzisolirung. Der Umfang der äusseren Cylinderfläche des Deckels ist in 100 Theile getheilt, und auf einem mit dem Gefässboden verbundenen Winkel mit Nonius kann man $^1/_{1000}$ Umdrehung des Deckels noch gut ablesen. Die

*) Verhandl. d. Vereins zur Beförderung d. Gewerbefleisses 1878 p. 104.

ganzen Umdrehungen des Deckels gibt eine verticale Theilung an der Seite desselben Winkels an. Man denke sich nun das Gefäss mit Flüssigkeit (für die Untersuchung von Pulver mit Quecksilber) gefüllt. Beim Niederschrauben des Deckels wird diese Flüssigkeit schliesslich im Glasrohr bis zu einer daran befindlichen Marke aufsteigen und in diesem Augenblicke sich auf der Theilung eine gewisse Zahl der Umdrehungen bis auf $^1/_{1000}$ genau ablesen lassen. Wird nach Notirung dieser Zahl der zu untersuchende Körper (das Pulverprisma) in das wieder geöffnete Gefäss gebracht und der Deckel auf's neue so weit niedergeschraubt, dass die Flüssigkeit genau dieselbe Höhe im Glasrohr erreicht, so ergibt sich eine zweite Zahl der Umdrehungen. Die Differenz beider Zahlen multiplicirt mit der constanten Zahl von Cubik-Millimetern Inhalt, welche einer Umdrehung entspricht, ergibt das Volumen des untersuchten Körpers. Um diese Rechnung möglichst zu vereinfachen, wählt man das Verhältniss der Steigung des Schraubengewindes zum Cylinderdurchmesser so, dass eine Umdrehung des Deckels eine runde Zahl von Cubik-Millimetern ergibt.

Es ist ersichtlich, dass, bei Innehaltung derselben Marke für die Höhe des Standes der Flüssigkeit im Glasrohr, einerseits die etwaige ungleiche Weite desselben keinen Einfluss auf die Messung hat, andererseits aber auch ungleiche Ausdehnung des Gefässes durch die Wirkung des Druckes der Flüssigkeit nicht stattfindet. Gut ist es, die Höhe des Quecksilberstandes so zu wählen, dass der Deckel dadurch nach oben gedrückt wird, um auf diese Weise den etwaigen todten Gang des Schraubengewindes zu eliminiren. Das specifische Gewicht der verwendeten Flüssigkeit, also auch ihre Temperatur, kommt gar nicht in Betracht. Eine schnelle Veränderung der Temperatur des Apparates und der Flüssigkeit während einer Untersuchung ist bei starken Wandungen und der Isolirung des Gefässes durch Holz nicht zu erwarten, kann aber durch wiederholten Versuch leicht eliminirt werden. Um die etwa unter dem eingeführten Körper bei unvorsichtigem Einlegen gebliebene Luft zu entfernen, dient ein durch das Glasrohr eingeführter dünner Holzstab, mit dem nach Einstellung des Deckels der schwimmende Körper einige Male auf und nieder bewegt wird, wobei die Luft leicht entweicht.

Die Bedienung des Apparates ist so leicht, das Resultat so unzweifelhaft erkennbar und die Berechnung so einfach, dass die Benutzung desselben namentlich in allen den Fällen sehr zu empfehlen ist, wo es sich, wie bei der Untersuchung von Pulverprismen u. s. w., darum han-

delt, mit wenig Zeitverlust für eine grössere Anzahl sehr ähnlicher Körper die specifischen Gewichte zu bestimmen.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes leicht zersetzlicher Körper. A. C. Christomanos*) versuchte das specifische Gewicht des bekanntlich sehr leicht zersetzlichen Dreifach-Chlorjodes zu bestimmen und bediente sich dabei der folgenden Methode, welche seiner Ansicht nach mit geeigneten Modificationen vielleicht auch bei anderen leicht zersetzlichen Körpern anwendbar ist.

Die Substanz wurde unter starker Abkühlung erst in Chlor, dann in Kohlensäure gewogen und mit Hülfe der bekannten Gewichtsverhältnisse beider Gase das Volumen und Gewicht, also auch das specifische Gewicht der Substanz bestimmt.

Da jedoch Gewicht (und Volumen) der verdrängten Gase sehr klein sind, dürfte diese Methode nur ungenaue Resultate liefern; der Verfasser gibt übrigens selbst an, dass ihre Ausführung mehrfachen Fehlerquellen unterworfen ist.

Zur raschen Verdampfung grösserer Flüssigkeitsmengen empfiehlt T. Brugnatelli**) seitlich tubulirte Kolben. Der durch den Tubulus eintretende Luftstrom bewirkt zwar eine Abkühlung der Flüssigkeit bis unterhalb des Siedepunktes, da aber die sich entbindenden Dämpfe beständig durch den Luftstrom fortgeführt werden, so wird die Verdampfung beträchtlich begünstigt. Bei gleicher Wärmequelle, in derselben Zeit und aus demselben Kolben konnten bei offener Tubulatur etwa 30 Proc. mehr Wasser verdampft werden als bei geschlossener. Bei zwei diametral gegenüber stehenden Tubulaturen wurden etwa 50 Proc. Wasser mehr verdampft. Die Kolben sind durch eine Zuflussvorrichtung beständig bis in die Nähe der Tubuli gefüllt zu erhalten.

Ueber die Diffusion der Gase und die Frage, ob Glas für Gase undurchdringlich ist, hat G. Quincke***) interessante Studien gemacht. Ich theile hier nur mit, dass nach seinen sehr sorgfältig ausgeführten Versuchen ein Druck von 40 bis 120 Atmosphären keine merkliche Menge Kohlensäure oder Wasserstoffgas während eines Zeitraumes von

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **10**, 782.

) Gazz. chim. ital. 1878 p. 16 und Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **11, 345.

***) Poggendorff's Ann. d. Phys. u. Chem. **160**, 118.

17 Jahren durch eine Glaswand von 1,5 *mm* Dicke hindurchzutreiben vermochte.

Gebläse. Ein Gasgebläse, welches Munscheid*) angegeben hat, besteht aus einem eigens construirten kleinen, nach Art einer Nähmaschine mittelst Tretens oder durch einen kleinen Wassermotor zu bewegenden Ventilator, welcher Leucht- oder Generatorgas und Luft ansaugt, mischt und je nach Bedarf durch eine weitere oder engere Düse auspresst. Man kann mittelst dieses Gebläses circa 1 *k* Stahl, Bronce, Gusseisen, selbst Schmiedeeisen in kurzer Zeit schmelzen und auch Flammen bis zu nur 2,5 *mm* Durchmesser erzielen. Eine Nickelmünze schmilzt mittelst der Reductionsflamme in einem Grübchen zwischen zwei Kohlenstücken rasch zu einer silberglänzenden Kugel zusammen.

Ein Gebläse für Laboratorien, denen Leuchtgas nicht zu Gebote steht, hat Alex. C. Thomson**) empfohlen. Das Leuchtgas wird hier durch Luft ersetzt, welche man mittelst Durchpressen durch eine Schicht mit Petroleumäther oder dergl. befeuchteten Bimssteines mit Kohlenwasserstoffdämpfen beladen hat. Im Uebrigen ist die Construction des Apparates wie gewöhnlich.

Ueber die Verwendbarkeit des Fettgases zu Gasgebläsen hat O. Lohse***) Mittheilungen gemacht. Benutzt man die gewöhnlichen, für Steinkohlenleuchtgas construirten Gebläselampen für Fettgas, so wird die Flamme durch den Luftstrom sehr leicht ausgelöscht. Diesem Uebelstande hilft der Verfasser dadurch ab, dass er dicht vor der Ausströmungsöffnung von Gas und Luft eine kleine Flamme anbringt, die das Gasgemisch immer wieder entzündet. †) Es entsteht hierdurch eine continuirliche Folge von Explosionen, welche jedoch so rasch auf einander folgen, dass die erzeugte Stichflamme sich äusserlich nicht von der gewöhnlichen Gebläseflamme unterscheiden lässt. Was den Hitzegrad der Flamme anbelangt, so ist derselbe, nach den bisher vom Verfasser angestellten Versuchen, höher als bei Verwendung von Steinkohlengas.

---

*) Berg- u. Hüttenm. Ztg. **37**, 148. Das Munscheid'sche Gasgebläse ist der Firma Ludw. Löwe & Co. in Berlin patentirt worden und kann von derselben nebst zugehörigem Gasofen zum Preise von 172—182 Mk. bezogen werden.

) Chem. News **36, 97.

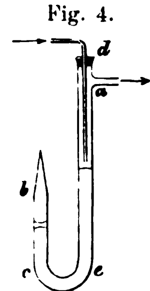
***) Ann. d. Phys. u. Chem. [N. F.] **2**, 479.

†) Gebläselampen mit dieser Vorrichtung werden von Warmbrunn, Quilitz & Co. in Berlin geliefert.

Auf eine Reiselöthrohrlampe mit Wachsfüllung, welche C. Le Neve Foster*) angegeben hat, kann hier nur aufmerksam gemacht werden.

Einen empfindlichen Temperaturregulator hat G. L. Andreae**) angegeben. Während die Regulirung bei vielen Thermoregulatoren z. B. denen von Kemp, Bunsen, Reichert, Muencke u. A. durch die Ausdehnung des Quecksilbers, bei anderen z. B. dem Schorer'schen***) durch die Ausdehnung der Luft bewirkt wird, geschieht sie bei dem neuen Apparate durch die Aenderung der Maximaltension einer flüchtigen Flüssigkeit. Fig. 4 erläutert die Construction desselben. Eine gläserne

Fig. 4.



Röhre von 1,5 *cm* Durchmesser, welche an einem Ende in eine offene Spitze ausgezogen ist, wird bei a mit einem Seitenstück versehen, umgebogen und zum Theil mit Quecksilber gefüllt. Ueber das Quecksilber im kurzen Schenkel bringt man ein wenig von einer flüchtigen Flüssigkeit, deren Siedepunkt ungefähr gleich ist der Temperatur, welche man erreichen will, und schmilzt den Schenkel b c zu. Im langen Schenkel d e befestigt man mittelst eines Korkes ein oben umgebogenes Röhrchen, welches mit der Gasleitung in Verbindung gesetzt wird. Bringt man diesen kleinen Apparat in ein Wasser- oder Luftbad, so dass der Schenkel b c ganz eingesenkt ist, so wird, sobald die Temperatur ein wenig über den Siedepunkt der Flüssigkeit bei b steigt, das Quecksilber im kurzen Schenkel sinken, im langen steigen und so die Zuflussröhre des Gases schliessen. Um zu verhindern, dass die Flamme ganz erlischt, kann man verschiedene bekannte Einrichtungen treffen.†) Verschiebt man die Gaszuleitungsröhre, so kann man die Temperatur willkürlich um Grade und Theile von Graden verändern. Als flüchtige Flüssigkeiten empfiehlt der Verfasser für Temperaturen unter 110° Aether, Methylalkohol, Aceton, mehrere Arten Petroleumäther und Wasser. Da die Maximaltension einer Flüssigkeit in der Nähe ihres Siedepunktes schon sehr gross ist, so ist der Andreae'sche Regulator sehr empfindlich. Die Maximaltension des Aetherdampfes z. B. nimmt nach Regnault

*) Mineralog. Magaz. u. Journ. of the mineral. Soc. of Great Britain and Ireland 1876 No. 1 und Berg- u. Hüttenmänn. Ztg. **37**, 27.

) Ann. d. Phys. u. Chem. [N. F.] **4, 614.

***) Vergl. diese Zeitschr. **9**, 213.

†) Vergl. z. B. diese Zeitschr. **11**, 34.

von 35° bis 40° um 146 *mm* zu d. h. für 0,1° im Durchschnitt um 2,9 *mm*. Bei Experimenten mit Aether fand der Verfasser denn auch, dass die Temperatur eines Wasserbades während 5—6 Stunden bis auf 0,04° constant blieb. Beim Eintreten des Abendgasdruckes jedoch, welcher ungefähr zweimal so gross war als der Druck bei Tage, stieg die Temperatur ein wenig und zwar um 0,04 und 0,05°.

Ein einfaches Colorimeter, welches Rudolf Günsberg*) angegeben hat, bietet in seiner Construction nichts wesentlich Neues, weshalb hier auf die mit einer Abbildung versehene Originalabhandlung nur hingewiesen werden kann.

Ein neues Saccharometer hat Thoré**) angegeben. Der Haupttheil des Apparates ist eine sehr dünne planparallele Gypsplatte, die aus einem Zwillingskrystalle geschnitten ist. Sie wird zwischen zwei parallele Glasplatten mit Canadabalsam eingeschlossen und so auf ein rundes Diaphragma befestigt, dass dasselbe von der Zwillingsebene halbirt wird. Das polarisirende Nicol wird so gestellt, dass sein Hauptschnitt einen Winkel von 45° mit der betreffenden Ebene bildet. Stellt man dann das analysirende senkrecht zu ersterem, so erscheinen beide Hälften des Gesichtsfeldes gleich gefärbt, es ist dies die Null-Lage. Eine kleine, kaum 20 Minuten betragende Drehung dieses Nicols genügt, um die Gleichheit verschwinden zu lassen. Hat man die Null-Lage bestimmt und schaltet dann zwischen die betreffende Glasplatte und das analysirende Nicol die drehende Substanz ein, so muss man das letztere um eine bestimmte Anzahl Grade, die gleich der zu bestimmenden Drehung der Polarisationsebene sind, drehen, damit wieder beide Hälften gleich gefärbt erscheinen.

Zur Prüfung des Ammoniaks auf Theerbestandtheile. Im Handel kommt seit längerer Zeit Ammoniak vor, welches aus dem Ammoniakwasser der Leuchtgasfabriken gewonnen und noch mit Theerstoffen — nach Wittstein***) Basen der Anilinreihe — verunreinigt ist. Zur Prüfung empfiehlt Wittstein und ebenso Kupferschläger†), das Ammoniak mit mässig verdünnter Salpetersäure zu übersättigen. Eine eintretende Röthung oder Bräunung lässt die Verunreinigung erkennen.

*) Dingler's polyt. Journ. **228,** 457.
) Mondes [2] **42, 587 und Beibl. z. d. Ann. d. Phys. u. Chem. **1,** 471.
***) Dingler's polyt. Journ. **213,** 512.
†) Bull. soc. chim de Paris [2] **23,** 256.

Ein derartig verunreinigtes Ammoniak veranlasste neuerdings Ed. Donath *) zur Prüfung der diesbezüglichen Angaben. Das betreffende Ammoniak gab, mit Salpetersäure im Ueberschuss versetzt, sofort eine nicht beträchtliche braunrothe Färbung, mit überschüssiger (vorher etwas verdünnter) Schwefelsäure eine rosenrothe, mit Salzsäure nach einiger Zeit dieselbe an der Oberfläche immer stärker werdende Färbung. Die schwefelsaure Lösung zeigte sehr stark den eigenthümlichen scharfen, an käufliches Naphtalin erinnernden Geruch und besass reducirende Eigenschaften. 50 *cc* der Ammoniakflüssigkeit, mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuss versetzt, entfärbten 3,8 *cc* einer Chamäleonlösung, von der 1 *cc* 0,00449 *g* Fe entsprach. Ein solches Ammoniak ist für analytische Zwecke und zur Darstellung feinerer Präparate, z. B. von Mohr'schem Salz oder Molybdänflüssigkeit etc. ganz ungeeignet. Donath räth deshalb das im Handel vorkommende Ammoniak stets zu prüfen, ist aber der Ansicht, dass sich hierzu weniger die angeführten Farbenreactionen als das Verhalten der mit Schwefelsäure übersättigten Flüssigkeit gegen Chamäleonlösung eigne. Durch eine Lösung von reinem schwefelsaurem Ammon wird übermangansaures Kali bekanntlich nicht reducirt.

Der Verfasser versuchte nun Anilin oder Toluidin in dem fraglichen Ammoniak nachzuweisen. Zunächst prüfte er die relative Empfindlichkeit der charakteristischen Anilinreactionen. Ein Tropfen käufliches (toluidinhaltiges) Anilinöl wurde durch Schütteln mit etwas Wasser zu kleinen Tröpfchen vertheilt und sehr geringe bis grössere Mengen dieses Gemisches zu je 100 *cc* einer völlig reinen Ammoniakflüssigkeit gesetzt. Die Proben, mit Schwefelsäure übersättigt und bis zur Abscheidung festen Salzes eingedampft, gaben mit saurem chromsaurem Kali erwärmt sämmtlich die bekannte Reaction, je nach der Menge zugesetzten Anilinöls violette Färbung bis Abscheidung eines blauvioletten Niederschlages. Ebenso trat unter ähnlichen Bedingungen stets die Reaction mit Chlorkalklösung ein und zwar erwies sich dieselbe noch bedeutend empfindlicher als die mit Kaliumbichromat. Von der verunreinigten Ammoniakflüssigkeit wurden ebenfalls 100 *cc* mit Schwefelsäure übersättigt und eingedampft. Der Eindampfungsrückstand lieferte aber bei wiederholten Versuchen weder mit Kaliumbichromat noch mit Chlorkalklösung die geringste Farbenreaction. Anilin war also nicht

*) Dingler's polyt. Journ. **229**, 351.

vorhanden. Der Verfasser nimmt daher an, dass die jetzt häufigeren Verunreinigungen der käuflichen Ammoniakflüssigkeit nicht von einem Gehalt an Anilin oder Toluidin stammen. In Berücksichtigung der von Ballo gemachten Angabe,*) dass der Geruch des käuflichen Naphtalins von einem Gehalte an Leukolinöl herrühre, sowie der Thatsache, dass bei der Darstellung von Naphtalinsulfosäure häufig eine rosenrothe Färbung der Flüssigkeit erfolgt, erscheint es wahrscheinlicher, dass diese Verunreinigungen von Basen der Leukolinreihe oder sonstigen Bestandtheilen des Leukolinöles herrühren.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Fresenius.

Einfluss des Lichtes auf chemische Processe, besonders auf Oxydationen. Hermann W. Vogel**) tritt den von P. Chastaing***) über den genannten Gegenstand gemachten Mittheilungen in einer interessanten Abhandlung entgegen, auf welche hier nur hingewiesen werden kann.

Ueber den Einfluss des Druckes und der Temperatur auf die Spectren von Dämpfen und Gasen. G. Ciamician†) hat die meisten flüchtigen Metalloide und von den Metallen Quecksilber und Natrium in dieser Hinsicht untersucht und ist zu den folgenden Resultaten gelangt.

Die Spectren der Elemente der Halogengruppe werden durch verschiedene Druck- und Temperaturverhältnisse sehr verändert, sowohl in Betreff der Anzahl als auch der Intensität ihrer Linien. Man kann daher bei jedem Elemente mehrere, den verschiedenen Druckintervallen entsprechende Spectra — Partial-Spectra — unterscheiden, aus welchen sich dann das vollständige Spectrum des Elementes construiren lässt. Einige Linien aber erweisen sich als unveränderlich und stellen, da sie fast bei jedem der drei Elemente Chlor, Brom und Jod andere

*) Dingler's polyt. Journ. **202**, 380 (1871).
) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **10, 1638.
***) Vergl. diese Zeitschr. **17**, 205.
†) Sitzungsber. d. kaiserl. Akademie d. Wissensch. in Wien 1878, p. 158.

sind, die charakteristischen Linien des betreffenden Elementes dar. Durch das Studium der veränderlichen Linien gelangt man zu folgenden Beziehungen der Partial-Spectren verschiedener Elemente untereinander. Das Spectrum des verdünnten Bromdampfes wird dem des Chlors um so ähnlicher, je weiter man die Verdünnung treibt, während das des verdichteten Bromdampfes dem Spectrum des Jods am besten vergleichbar erscheint. Umgekehrt gibt das Jod nur dann ein dem Brom entsprechendes Spectrum, wenn man mässig verdünnten Joddampf zum Vergleiche nimmt; gibt man demselben eine sehr geringe Dichte, so tritt die Aehnlichkeit mit dem Brom zurück und die Verwandtschaft mit dem Chlorspectrum macht sich geltend. Das Spectrum des stark verdichteten Joddampfes aber lässt sich mit keinem der anderen Halogen-Spectra gut vergleichen. Das Chlor seinerseits gibt bei der Verdichtung ein Spectrum, welches sich mit dem des verdichteten Brom- und des mässig verdünnten Joddampfes gut homologisiren lässt, während das Spectrum des verdünnten Gases zum Vergleiche mit keinem der Spectren der anderen Halogene passt.

Fasst man aber bei jedem Elemente dieser Gruppe alle Linien, die in seinen verschiedenen Spectren (Partial-Spectren) zerstreut auftreten, zum vollständigen Spectrum zusammen, so entsprechen sich in den so erhaltenen drei vollständigen Spectren alle Linien auf das Vollkommenste, indem vom Chlor zum Jod die Wellenlänge der homologen Linien abnimmt.

Hinsichtlich der Verbreiterung der Linien in den Spectren der Halogene ergibt sich, dass bei der Verdichtung des Gases oder Dampfes die während eines gewissen Druckintervalls prädominirenden Linien seines Spectrums ohne Rücksicht auf ihre Intensität am wenigsten verbreitert und verschwommen erscheinen, während die bei diesem Druck und dieser Temperatur am meisten veränderlichen Linien die stärkste Verbreiterung erfahren.

Das Verhalten der Spectren verschiedener Elemente bei hohem Druck ist ein sehr verschiedenes. Aus dem Vergleiche der bei den diesbezüglichen Untersuchungen erhaltenen Resultate mit denen der Wüllner'schen Arbeiten geht hervor, dass bei hohem Druck und hoher Temperatur sich gerade die Spectren derjenigen Elemente am meisten und leichtesten verändern, welche durch eine grosse chemische lebendige Kraft ausgezeichnet sind (H, Na, O, Cl, Br, J), während die Elemente, welche eine schwächere Affinität besitzen, am wenigsten ver-

änderliche Spectren geben; und zwar bestehen diese Veränderungen in der Verbreiterung der Linien und in dem Auftreten eines continuirlichen Spectrums. Dabei ist noch zu bemerken, dass bei Metalldämpfen (Na, Hg) vornehmlich die Verbreiterung der Linien, bei den Metalloiden dagegen mehr das continuirliche Licht vorwaltet.

Ueber die ultravioletten Absorptionsspectren verschiedener Flüssigkeiten hat J. L. Soret*) Untersuchungen angestellt.

Die Beobachtung dieser bereits von Stokes und Miller untersuchten Erscheinungen ist durch Anwendung des Spectroskopes mit fluorescirendem Ocular **) wesentlich erleichtert worden. Als Lichtquelle diente entweder die Sonne oder Funken zwischen Magnesium-, Zink- und Aluminiumelektroden. Die Magnesiumlinien sind von Mascart untersucht, es sind deren 26; an die letzte schliessen sich drei brechbarere Zinklinien an und an diese drei Aluminiumlinien. Die ersteren seien durch 27, 28, 29, die letzteren durch 30, 31, 32 bezeichnet.

Die Chloride und Sulfate der Alkalien und alkalischen Erden zeigen eine grosse Durchsichtigkeit. So lassen 1 *cm* dicke Schichten der Lösungen folgender Substanzen, wenn dieselben stets gleiche Mengen Chlor enthalten, noch die folgenden Linien hindurch: KCl: 27; NaCl: 24; LiCl: 25 (wird geschwächt); MgCl: 28; CaCl: 24; SrCl: 27; BaCl: 28. Das Wasser selbst ist sehr durchlässig für die ultravioletten Strahlen. Bei Salzlösungen sind für die Absorption Concentration und Dicke der absorbirenden Schicht äquivalent. In vielen Fällen nehmen Basis und Säure ihre Eigenschaften mit in die Lösungen, so geben wässerige Lösungen von Salpetersäure dieselben Absorptionsspectren wie Lösungen von Nitraten, die gleiche Mengen Salpetersäure in der Volumeinheit enthalten.

Eine Reihe von Substanzen besitzt ein sehr starkes Absorptionsvermögen für die ultravioletten Strahlen, so vor allem die Salpetersäure. Eine grosse Zahl von Salzlösungen zeigt Absorptionsstreifen im ultravioletten Spectrum, so haben sehr verdünnte Chromat- und Bichromatlösungen deren zwei, den einen zwischen H und N, den anderen zwischen der 15. und 20. Cadmiumlinie. Das Ceriumsulfat hat einen

---

*) Arch. d. Genève [2] **60**, 298 und Beibl. z. d. Ann. d. Phys. u. Chem. **2**, 30.

) Vergl. diese Zeitschrift **13, 442.

zwischen der 17. und 23. und das übermangansaure Kali zwischen der 10. und 17. Die Nitrate zeigen bei bestimmter Concentration, wie schon Stokes nachgewiesen hat, gleichfalls einen Absorptionsstreif. Das Didymsulfalt verdunkelt das Spectrum zwischen N und O.

Ueber die Absorptionsspectren des Broms und des Jodmonochlorids haben H. E. Roscoe und T. E. Thorpe *) Mittheilungen gemacht, auf welche hier nur hingewiesen werden kann.

Ueber die Einwirkung der Thierkohle auf Salze hat Leo Liebermann **) systematische Versuche angestellt und gefunden, dass nicht nur viele Salze beim Durchfiltriren ihrer Lösungen durch eine Schicht Thierkohle mehr oder weniger vollständig zurückgehalten werden, sondern dass auch eine ganze Anzahl von Salzen unter diesen Umständen zerlegt wird. Giesst man eine neutrale Lösung der betreffenden Salze auf ein Thierkohlefilter, so läuft eine saure Flüssigkeit ab, während alle Basis und ein grösserer oder geringerer Theil der Säure von der Thierkohle zurückgehalten wird. Hinsichtlich der Einzelheiten muss ich auf die interessante Originalabhandlung verweisen.

Elemente einer neuen chemisch-mikroskopischen Analyse der Mineralien und Gesteine. Unter diesem Titel hat Emanuel Bořicky ***) ein Verfahren veröffentlicht, welches nicht nur dem Mineralogen und Petrographen, sondern auch dem Chemiker manchen Vortheil bieten kann, zumal in Fällen, wo es sich um eine Bestimmung der häufig vorkommenden Basen, besonders der Alkalien und alkalischen Erden, in einer sehr kleinen Menge von Mineralsubstanz handelt. Die neue Methode gründet sich auf die Zerlegung der Mineralien durch Kieselfluorwasserstoffsäure; die gebildeten Kieselfluoride lassen sich dann nach dem Auskrystallisiren entweder durch ihre charakteristischen Formen oder mit Hülfe anderer Reagentien (bei 200—400facher Vergrösserung) durch das Mikroskop erkennen.

Die praktische Ausführung geschieht folgendermaassen: Auf ein Ocjectglas bringt man einige Tropfen Canadabalsam und erwärmt, so dass das Glas nach dem Erkalten mit einer ebenen, dünnen aber

---

*) Transact. **167**, 207 und Beibl. z. d. Ann. d. Phys. u. Chem. **2**, 256.

) Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien **75, vom Verfasser eingesandt.

***) Arch. d. naturw. Landesdurchforschung von Böhmen Bd. III. Abth. V.; vom Verfasser eingesandt.

festen Harzschicht bedeckt ist. In die Mitte dieser Schicht legt man das Probestückchen des Minerals in der Grösse eines Stecknadelkopfes oder Hirsekornes, erwärmt, so dass die Probe anhaftet, bedeckt mit 1—2 Tropfen chemisch reiner etwa $3^1/_2$procentiger Kieselfluorwasserstoffsäure *) und lässt an einem trockenen, vor Staub geschützten Orte ruhig liegen bis zum völligen Eintrocknen, wozu — bei trockener Luft — einige Stunden ausreichen.

Das so erhaltene Präparat wird unter das Mikroskop gebracht und bei 200—400facher Vergrösserung betrachtet. Die Metalle, welche in dem Mineral in Verbindung mit irgend einer Säure, mit Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur, Arsen oder Antimon vorhanden waren, erscheinen jetzt als Kieselfluormetalle, welche sich durch ihre deutlich ausgeprägten Formen zu erkennen geben.

In der Originalabhandlung, auf welche ich in dieser Hinsicht verweisen muss, sind die sehr charakteristischen Formen der Kieselfluorverbindungen von K, Na, Li, Ca, Sr, Ba, Mg, Fe, Mn genau beschrieben und durch gute Abbildungen veranschaulicht; an einer anderen Stelle folgt auch noch eine genaue Beschreibung der Formen der übrigen bis jetzt bekannten Kieselfluoride.

Wenn die Probe durch die Säure vollkommen zersetzt worden ist, kann man durch Vergleichung der Mengen der einzelnen Krystalle auch annähernd das Verhältniss der in der Probe vorhandenen Metalle abschätzen, was für manche praktische und wissenschaftliche Zwecke ausreichen dürfte.

Handelt es sich um die Bestimmung von Kali oder Natron in Silicaten, welche durch Kieselfluorwasserstoffsäure wenig angegriffen werden, oder sollen nur kleine Mengen der genannten Basen (z. B. im Amphibol) entdeckt werden, so empfiehlt Bořicky eine andere, auf der Einwirkung von gasförmigem Fluorwasserstoff beruhende Methode. In einen Platintiegel, auf dessen Boden man etwa $^1/_2$ *g* Fluorbaryum gegeben hat, wird ein Dreieck von Platindraht gebracht, auf dem sich ein Stückchen Platin-

*) Die vom Verfasser verwandte Kieselfluorwasserstoffsäure wurde durch Einleiten des aus Fluorbaryum, Schwefelsäure und reinem Quarzpulver in einer Bleiretorte bereiteten Fluorkiesels in eine mit Wasser gefüllte Platinschale dargestellt und nach dem Verdünnen zum Aufbewahren in Kautschukflaschen decantirt. Zum Uebertragen der Kieselfluorwasserstoffsäuretropfen auf die Proben kann man sich eines am einen Ende mit einer löffelförmigen Rinne versehenen Kautschukstäbchens bedienen.

blech befindet, welches eine Reihe von Proben trägt. In den Tiegel gibt man nun so viel reine, concentrirte Schwefelsäure, dass die Fluorbaryumschicht vollkommen bedeckt ist; der Tiegel wird mit einem, mit Wachs überzogenen Deckel luftdicht verschlossen. Nach längerer Zeit (2 Tagen) werden die Proben herausgenommen, jede einzelne mit Wasser auf einem Platintiegeldeckel ausgekocht und von der concentrirten Lösung ein Tropfen auf das mit Balsam überzogene Objectglas gebracht. Auch die geringsten in der Probe enthaltenen Spuren von Alkalien erscheinen nach dem Austrocknen der Lösung in den charakteristischen Formen.

Die folgenden Abtheilungen der sehr interessanten Originalabhandlung, in welcher die Einwirkung von Chlor auf Dünnschliffe, das Aetzen von Krystallfiguren, die Anwendung einiger älterer Methoden zur Erkennung der Mineralien in Dünnschliffen und das analytische Verfahren bei der Bestimmung der Natur der Mineraldünnschliffe etc. besprochen ist, enthalten die Beschreibung vieler neuen Hülfsmittel zu petrographisch-chemischen Arbeiten.

Zum Nachweis der Magnesia. Schlagdenhauffen*) hat Versuche angestellt, um die Empfindlichkeitsgrenze für die bekannte Reaction auf Magnesia mit phosphorsaurem Natron und Ammon festzustellen und gefunden, dass wenn man eine $^1/_2$ procentige mit Salmiak und Ammoniak versetzte Lösung von phosphorsaurem Natron zu einer $^1/_2$ procentigen Lösung von schwefelsaurer Magnesia fügt, nicht gleich eine Trübung erfolgt, dass sich aber nach einer halben Stunde ein krystallinischer Niederschlag bildet. Enthält die Bittersalzlösung $^1/_{10}$ Proc. Salz, so erscheint noch ein krystallinischer Niederschlag und selbst dann noch, wenn sie 10 mal verdünnter ist.

Hat man Magnesia in einer Flüssigkeit zu bestimmen, welche Kalk, Baryt oder Strontian enthält, wie z. B. in dem Abdampfungsrückstande eines Mineralwassers, so muss man bekanntlich diese drei Basen vorher beseitigen. Nach des Verfassers Beobachtungen braucht dies nicht zu geschehen, wenn man sich eines neuen Reagens' auf Magnesia bedient, nämlich des unterjodigsauren Kalis oder Natrons. Zur Darstellung des Reagens löst man Jod in einer 2 procentigen Aetzkali- oder Aetznatronlauge auf und zwar bis zu dem Punkte wo die Flüssigkeit eine schön goldgelbe Farbe annimmt.

*) Journ. de Pharm. et de Chim. 1878, p. 375 und Zeitschr. d. allgem. österr. Apotheker-Vereins **16**, 384.

Setzt man etwas von dieser Lösung zu einer Flüssigkeit, welche $^1/_5$ Proc. schwefelsaure Magnesia oder Chlormagnesium enthält, so entsteht gleich ein reichlicher braunrother Niederschlag. Verdünnt man die Magnesialösung nach und nach mit ihrem 5-, 10-, 15- und 20fachen Volum Wasser, so entstehen immer noch Niederschläge, die natürlich allmählich schwächer ausfallen, und bei der letztgenannten Grenze tritt noch eine deutliche, röthliche Färbung ein. Wendet man eine Magnesialösung an, die 0,02 Proc. Sulfat oder Chlorid enthält, so kann man den sofort erschienenen braunen Niederschlag leichter sammeln als den in einer solchen Flüssigkeit sich erst allmählich bildenden Niederschlag von phosphorsaurer Ammon-Magnesia. Indessen verschwindet der braunrothe Niederschlag oder die braunrothe Farbe der Flüssigkeit nach einer gewissen Zeit wieder, wenn die Verdünnung 0,01 Proc. beträgt und zwar wegen der alkalischen Beschaffenheit der Flüssigkeit. Demungeachtet scheint das unterjodigsaure Kali oder Natron doch ein schätzenswerthes Reagens für Magnesia zu sein, weil sich dieselbe dadurch rascher nachweisen lässt als durch phosphorsaures Natron und Ammoniak.

Wie der Verfasser mittheilt, stört die Anwesenheit von Kalk, Baryt oder Strontian die Reaction nicht im mindesten.

Die Frage ob der braunrothe Körper unterjodigsaure Magnesia oder eine andere Jodverbindung dieser Base ist, will der Verfasser später zu beantworten suchen.

Zur Reduction des Eisens in seinen Erzen, sowie zur Ueberführung des Eisenoxyds in Eisenoxydul bedient sich T. M. Brown *) des gepulverten Zinkes. Zink ist bekanntlich bei 210° sehr spröde, lässt sich in einem Mörser zu Pulver stossen und durch Absieben auf ein gleichförmiges Korn bringen. Der Verfasser wendet gewöhnlich Siebe von 7, 10 und 13 Maschen auf 1 Quadratcentimeter an und beutelt schliesslich das Pulver durch feine Leinwand.

0,03 *g* des gepulverten Eisenerzes werden mit dem zehnfachen Gewichte feinen Zinkpulvers vermengt, das Gemenge wird in einen Porzellantiegel gebracht und mit der gleichen Gewichtsmenge Zinkpulver bedeckt. Der unbedeckt bleibende Tiegel wird über einem Bunsen'schen Brenner zehn Minuten lang einer dunklen Rothgluth ausgesetzt. Nach dem Abkühlen bringt man den Tiegel sammt Inhalt in einen

*) Iron 1878, p. 361 u. Dingler's pol. Journ. **228**, 378.

starkwandigen Kolben, übergiesst ihn mit heisser verdünnter Schwefelsäure und erhitzt rasch zum Kochen. Das Zink und das reducirte Eisen lösen sich in wenigen Minuten auf. Man verkorkt dann den Kolben gut, lässt abkühlen und titrirt das Eisen direct mit Chamäleon. Enthält das Erz organische Substanzen, so muss es vor dem Zusatz des Zinkpulvers geröstet werden, weil sonst die Lösung für die Titrirung zu dunkel wird. Dies trat allerdings auch öfter ein, selbst wenn das Erz keine organischen Substanzen enthielt und es ergab sich aus wiederholten Versuchen, dass die Einwirkung der Verbrennungsgase hierzu Veranlassung gab. Diesem Uebelstande wurde dadurch begegnet, dass man eine dicke Lage Zink aufbrachte oder auch gepulverten Borax, welcher eine Schmelzdecke bildet und das darunter befindliche Gemenge vor der Einwirkung der Verbrennungsgase schützt.

Ganz besonders vortheilhaft ist die Anwendung von etwas gröber gepulvertem Zink zur Reduction von Eisenoxydlösungen. Gekörntes Zink sowie Zinkblech machen es bekanntlich oft schwierig, eine vollständige Reduction und Lösung zu erhalten, während der fein vertheilte Zinkstaub beides in kurzer Zeit erreichen lässt.

Ein neues Verfahren zur maassanalytischen Bestimmung der Vanadsäure, welches Otto Lindemann*) angegeben hat, gründet sich auf das Verhalten der genannten Säure zu Eisenoxydul. Setzt man zu einer mit Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure angesäuerten Eisenvitriollösung vanadsaures Alkali oder eine mit Schwefelsäure bewirkte Auflösung von Vanadsäureanhydrid, so wird das Eisenoxydulsalz auf Kosten des Sauerstoffes der Vanadsäure in Eisenoxydsalz verwandelt. Die Reaction vollzieht sich, wie Lindemann durch besondere Versuche, hinsichtlich deren ich auf die Originalabhandlung verweise, ermittelt hat, im Sinne folgender Gleichung:

$$2\,FeO + VO_5 = Fe_2O_3 + VO_4.$$

1 *g* Eisen entspricht also 1,630357 *g* Vanadsäure.

Als Maassflüssigkeit zur Titrirung der Vanadsäure bedient sich der Verfasser einer mit Schwefelsäure stark angesäuerten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammon von bekanntem Gehalt. Um dieselbe vor Oxydation möglichst zu schützen, bewahrt man sie in der-

*) Ueber die quantitative Bestimmung des Vanadins in Eisenerzen. Inaugural-dissertation, der philosophischen Facultät zu Jena vorgelegt. Goslar; gedruckt bei Ed. Brückner 1878.

selben Weise auf, wie die zur Eisentitrirung dienende Zinnchlorürlösung.*) Trotzdem ist es rathsam, vor jeder Versuchsreihe den Titer der Eisenoxydullösung nochmals festzustellen. Dies geschieht zweckmässig mit einer Normallösung von doppelt chromsaurem Kali, welche im Liter, je nachdem man mit concentrirteren oder verdünnteren Lösungen arbeiten will, $^1/_{10}$ oder $^1/_{100}$ Aequiv. dieses Salzes in Grammen enthält. Man verfährt umgekehrt wie bei der Penny'schen Methode der Eisenoxydulbestimmung d. h. man misst eine bestimmte Menge der Chromsäurelösung ab und lässt die Eisenoxydullösung aus einer Bürette bis zur vollendeten Reduction der Chromsäure zufliessen. Es geschieht dies, um das Verfahren der Titerstellung dem bei der Titrirung der Vanadsäure möglichst ähnlich zu machen und einem etwaigen geringen Mehrverbrauch an Eisenoxydul bis zum Eintreten der Endreaction Rechnung zu tragen. Zur Erkennung des Endpunktes bringt man von Zeit zu Zeit einen Tropfen der Flüssigkeit mit einem Tropfen einer verdünnten Lösung von Ferridcyankalium**) auf einer Porzellanplatte zusammen, bis Blaufärbung eintritt.

Die zu titrirende Vanadsäurelösung wird mit Schwefelsäure oder Salzsäure***) schwach angesäuert und genügend verdünnt, dann lässt man aus einer Bürette anfangs schnell, dann langsamer und zuletzt tropfenweise unter beständigem Umrühren die Eisenoxydullösung hinzufliessen, bis nach öfterem Probiren mit Ferridcyankalium die Eisenoxydulreaction eintritt. Bei schwefelsauren Lösungen verwandelt sich die gelbe Färbung der Flüssigkeit allmählich in die hellblaue des Vanadtetroxydes, was indessen die deutliche Erkennung des Endpunktes der Reaction nicht verhindert, da beim tropfenweisen Zusammenbringen der verschieden gefärbten Flüssigkeiten auf weissem Grunde die blaue Färbung der Lösung vollständig verdeckt wird. Salzsaure Lösungen

*) R. Fresenius, Anleit. zur quantitat. chem. Analyse, 6. Auflage, Bd. 1, p. 290.

**) Zur Herstellung dieses Indicators genügt es, vor jeder neuen Versuchsreihe einen kleinen Krystall von Ferridcyankalium von der Grösse eines Stecknadelkopfes in circa 75—100 cc Wasser aufzulösen; man erhält so eine klare, hellgelbe Flüssigkeit, welche das Ende der Reaction mit grosser Schärfe erkennen lässt.

***) Bei Anwendung von Salzsäure muss man sich zuvor von der Reinheit derselben überzeugen und namentlich darauf achten, dass dieselbe keine Spur freien Chlors oder schwefliger Säure enthält, welche beiden Verunreinigungen das Resultat erheblich alteriren würden.

erscheinen nach beendigter Reaction in Folge der tingirenden Eigenschaft des gebildeten Eisenchlorids hellgrün gefärbt. *)

Die Gegenwart anderer Körper, wie Eisenoxyd, Thonerde, Chromoxyd, Chloralkalien und Ammonsalze, ist ohne nachtheiligen Einfluss, wie der Verfasser durch besondere Versuche festgestellt hat; selbst geringe Mengen von Kalinitrat beeinträchtigten die Genauigkeit des Resultates nicht. Hinsichtlich dieser Versuche, sowie der vom Verfasser mitgetheilten Beleganalysen, aus welchen sich ergibt, dass das Verfahren ein durchaus brauchbares ist, verweise ich auf die Originalabhandlung.

Im Anschluss an seine Methode zur maassanalytischen Bestimmung der Vanadsäure hat Lindemann auch seine Erfahrungen über die Auffindung und Bestimmung des Vanads in Erzen mitgetheilt.

Zur Nachweisung des Vanades empfiehlt der Verfasser folgendes Verfahren. Etwa 5 *g* feingeriebene Substanz werden mit der zwei- bis dreifachen Menge calcinirter Soda und ebensoviel Schwefelblumen gemengt und in einem bedeckten Porzellantiegel über der Lampe erhitzt, bis die Masse vollständig geschmolzen ist und kein Schwefel mehr sublimirt. Nach dem Erkalten laugt man mit Wasser aus, filtrirt vom Rückstande ab und versetzt die dunkel rothbraune Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure in geringem Ueberschuss. Besitzt der ausgeschiedene Schwefel eine bräunliche Färbung, so kann man hieraus schon fast mit Bestimmtheit schliessen, dass Vanad zugegen ist; zur völligen Gewissheit gelangt man aber erst, wenn man den getrockneten Niederschlag in einem Porzellantiegel zur Entfernung des Schwefels bei Luftzutritt röstet und den hier verbleibenden, geringen, dunkel gefärbten, bisweilen auch wohl geschmolzenen Rückstand entweder mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure erwärmt oder mit etwas Salpeter und Soda schmilzt, die Schmelze in wenig Wasser löst und schwach ansäuert. In beiden Fällen wird bei Gegenwart von

---

*) Einen Ueberschuss von Eisenoxydul von vornherein anzuwenden und mit Chromsäure zurückzutitriren erwies sich als unstatthaft, da beide Körper, sowohl das Eisenoxydul wie das entstandene Vanadtetroxyd durch Chromsäure höher oxydirt werden; wohl aber konnte man — sofern die Endreaction überschritten war — eine abgemessene Menge Chromsäurelösung, deren Verhältniss zum Eisenoxydul genau bekannt war, hinzufügen, dann durch vorsichtiges Titriren mit Eisenoxydullösung das Ende der Reaction wieder hervorrufen und das der zugefügten Chromsäuremenge entsprechende Volum der Eisenoxydullösung in Abzug bringen.

Vanad auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd die charakteristische Rothfärbung eintreten.

Lindemann versuchte auch, sich dieser Methode zum Zweck der quantitativen Bestimmung zu bedienen, überzeugte sich aber bald, dass bei einmaliger Schmelzung des fein geriebenen Erzes, selbst bei Anwendung noch grösserer Quantitäten Schmelzmittel, als die oben angegebenen, die Aufschliessung keine vollständige ist und dass es ferner — in Uebereinstimmung mit den auch von anderer Seite gemachten Erfahrungen — nie gelingt, sämmtliches, als Sulfosalz in Lösung befindliche Vanad mit irgend einer Säure daraus abzuscheiden.

Mit dem alten Aufschliessungsverfahren — Schmelzen mit einem Gemisch von salpetersauren und kohlensauren Alkalien — wurden befriedigende Resultate erhalten, doch entzog sich auch hier öfters ein Theil des Vanads der Aufschliessung, so dass der Rückstand einer nochmaligen Schmelzung unterworfen werden musste, wenn nicht eine besonders innige Mischung der Materialien in der Weise herbeigeführt worden war, dass man die auf's Feinste gepulverte Substanz (etwa 25 *g*) mit concentrirter Salpetersäure in einer Platinschale zu einem zarten Brei anrührte, diesen einige Zeit auf dem Wasserbade digerirte, hierauf mit einer Lösung von kohlensaurem Natron vorsichtig neutralisirte, noch gleiche Theile Salpeter und kohlensaures Natronkali hinzumischte und die Masse unter Umrühren zur Trockne brachte. Die Schmelzung kann in einem Tiegel aus getriebenem Eisen über dem Gebläse ausgeführt werden.

Auch mit kohlensaurem Natronkali allein lässt sich häufig die Aufschliessung gut erreichen; man verwendet davon die vierfache Menge des Erzes und schmilzt in einem Platingefäss in der rothglühenden Muffel eines Probirofens eine halbe Stunde lang; eventuell wird der Rückstand nochmals geschmolzen.

Die nach einer dieser Methoden erhaltene Schmelze wird mit heissem Wasser behandelt und so lange ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagirt; es ist dies eine sehr mühsame und langwierige Operation. Die erhaltene Flüssigkeit wird mit Salzsäure eingedampft und die Kieselsäure in bekannter Weise abgeschieden. Die von derselben abfiltrirte Lösung wird auf 60—70° C. erwärmt, mit Schwefelwasserstoff gesättigt, 24 Stunden an einem mässig warmen Orte stehen gelassen und filtrirt. Das jetzt mehr oder weniger deutlich blau gefärbte Filtrat wird zur Entfernung des Schwefelwasserstoffes gekocht,

auf ein geringes Volum eingedampft und dabei durch Zusatz einiger Krystalle von chlorsaurem Kali die Oxydation des Vanadtetroxydes zu Vanadsäure bewirkt. Sobald durch den Geruch kein Chlor mehr wahrgenommen werden kann und die Concentration der Flüssigkeit bis zum Beginn der Ausscheidung von Salzen fortgeschritten ist, lässt man erkalten, bringt ausgeschiedene Salze durch Verdünnung mit Wasser wieder in Lösung und fügt Ammon in geringem Ueberschuss hinzu, um dadurch sicher jede Spur freien Chlors zu binden. Nun säuert man mit verdünnter Schwefelsäure schwach an und titrirt die Vanadsäure mit Eisenoxydullösungen in der oben beschriebenen Weise.

Auf diese Art hat der Verfasser den Vanadgehalt des in der Nähe von Salzgitter vorkommenden Bohnerzes bestimmt; die Titrirungen in den nach den verschiedenen Aufschliessungsmethoden erhaltenen Lösungen ergaben gut übereinstimmende Resultate nämlich 0,237, 0,216 und 0,224 Proc., also im Mittel 0,226 Proc. Vanadsäure.

Aus dem Umstande, dass auch beim Aufschliessen mit kohlensaurem Natronkali allein ohne Salpeterzusatz die Gesammtmenge des in dem Erze enthaltenen Vanades als Vanadsäure erhalten wurde, schliesst Lindemann, dass das Vanad in den Brauneisensteinen als Vanadsäure vorkommt, während Czudnowitz*) früher zu der Annahme gelangte, dass es darin in Form einer niederen Oxydationsstufe enthalten sei.

Zur elektrolytischen Bestimmung des Quecksilbers und des Cadmiums. Das Quecksilber wird, wie schon Luckow**) angegeben hat, durch den galvanischen Strom aus saurer Lösung in regulinischer Form am negativen Pole abgeschieden.

Neuerdings hat F. W. Clarke***) seine Erfahrungen über die elektrolytische Bestimmung des Quecksilbers mitgetheilt. Er brachte eine mit Schwefelsäure schwach angesäuerte Lösung von Quecksilberchlorid in eine Platinschale, welche mit dem Zinkpol einer sechszelligen Bunsen'schen Chromsäurekette in Verbindung stand. Als positive Elektrode diente ein Streifen Platinblech, der in die Lösung eintauchte. Anfangs schlug sich Quecksilberchlorür nieder, welches aber innerhalb einer Stunde nach und nach zu Metall reducirt wurde. In der überstehenden Flüssigkeit bewirkte Ammoniak keine Spur einer Trübung.

---

*) Poggendorff's Ann. d. Phys, u. Chem. **120**, 20.

) Diese Zeitschrift **8, 24.

***) American Journ. of science and arts **16**, 200; vom Verfasser eingesandt.

Beim Abgiessen der sauren Lösung lief das Quecksilber etwas an. Diese Schwierigkeit lässt sich übrigens leicht dadurch beseitigen, dass man ohne den Strom zu unterbrechen die Lösung mittelst einer Pipette oder eines Hebers entfernt und durch Wasser ersetzt. Wenn die über dem Quecksilber befindliche Flüssigkeit nur noch sehr schwach sauer reagirt, unterbricht man den Strom, wascht gründlich mit Wasser, dann mit Alkohol, schliesslich mit Aether und trocknet das Quecksilber dann unter der Glocke einer Luftpumpe. Zwei auf diese Weise mit Quecksilberchlorid ausgeführte Bestimmungen ergaben 73,76 und 73,85 % Hg; berechnet 73,80 %.

Mit anderen Quecksilbersalzen hat der Verfasser zwar keine Bestimmungen ausgeführt, sich aber davon überzeugt, dass die Ausfällung des Quecksilbers stets eine vollständige ist. In einem Falle wurde dem Versuche eine Quecksilberlösung unterworfen, welche einen schweren Niederschlag von basisch schwefelsaurem Salz enthielt. Dieser Niederschlag wurde leicht und vollständig durch den galvanischen Strom zersetzt, so dass zuletzt nur metallisches Quecksilber in der Lösung sichtbar war.

In allen Fällen werden, wie es scheint, zuerst Quecksilberoxydulsalze gefällt, so dass deren völliges Verschwinden ein deutliches Anzeichen ist, wann die Ausfällung beendigt ist.

Auch über die elektrolytische Bestimmung des Cadmiums stellte Clarke Versuche an, jedoch mit ungünstigem Erfolg. Seinen Beobachtungen zu Folge kann das Cadmium durch den galvanischen Strom aus einer ammoniakalischen Lösung allerdings vollständig gefällt werden, aber es schlägt sich in schwammiger, poröser Form nieder und schliesst daher verschiedene Verunreinigungen ein, welche sich durch Auswaschen nicht gut entfernen lassen. Demgemäss waren die Resultate stets um einige Procente zu hoch.

Zur Trennung von Gold und Silber und zur Bestimmung derselben in Legirungen empfiehlt H. von Jüptner*) folgendes Verfahren.

Statt wie bisher mit Silber zu quartiren legirt man das zu prüfende Metall mit der 5—8 fachen Menge Zink und löst in Salpetersäure. Es lösen sich Zink, Silber, Kupfer etc. vollständig und zurück bleibt Gold, die Platinmetalle und etwa Zinn als Oxyd, wenn vorhanden. Das

*) Ber. d. k. Akademie d. Wissenschaften in Wien 1878 p. 161.

Legiren mit Zink gelingt leicht und bei sehr niederer Temperatur, so dass hierzu ein gewöhnlicher Bunsen'scher Brenner, ja eine Weingeistflamme völlig ausreicht. Um die Oxydation zu verhindern bedeckt man am besten mit Kolophonium und verhindert ein bedeutendes Steigen der Temperatur.

Weiss man, dass weder Platin noch Zinn vorhanden ist, so genügt es, zu decantiren, zu trocknen und zu wägen, um den Goldgehalt zu finden. Das zurückbleibende Gold erscheint ähnlich wie bei der Rollen- oder Kalkprobe je nach der Menge des angewandten Zinkes.

Vermuthet man Platinmetalle oder Zinn, so löst man den Rückstand in Königswasser, versetzt mit Ammon oder Salmiak, um die Platinmetalle zu fällen, vertreibt das freie Chlor durch Kochen, reducirt das Gold mit einer gemessenen Menge von schwefelsaurer Eisenoxydulammonlösung von bekanntem Gehalt und titrirt den Ueberschuss des Eisenoxyduls mit Chamäleonlösung. Aus der so ermittelten Menge des zur Reduction des Goldes verbrauchten Eisenoxyduls lässt sich die Menge des Goldes berechnen.

In der salpetersauren Lösung der Zinklegirung ist alles Silber enthalten; dasselbe kann maassanalytisch mit Kochsalzlösung unter Verwendung von chromsaurem Kali als Indicator bestimmt werden.

Nach der Ansicht des Verfassers dürfte sich die beschriebene Methode zur Trennung von Gold und Silber mittelst Zinks, da man gegenüber der jetzt üblichen bedeutend an Zeit und Brennmaterial sparen kann, auch im Grossen zur »Goldscheidung« eignen.

Als Belege für die Brauchbarkeit seiner Trennungsmethode theilt v. Jüptner folgende Analysenresultate mit:

Feuerprobe	29,4 %	Gold;	Trennung mit	Zink	29,8 %	Gold.
«	43,1 «	«	«	«	43,1 «	«
«	53,55 « (reich)	«	«	«	53,6 «	«
«	58,3 «	«	«	«	58,25 «	«

Löslichkeit des Schwefels in Essigsäure. Leo Liebermann*) hat gefunden, dass sich Schwefel in nicht unbeträchtlicher Menge in warmer concentrirter Essigsäure, spurenweise aber auch in mässig verdünnter löst.

Verdünnt man solche Lösungen mit Wasser, so fällt der Schwefel

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **11.** Vom Verfasser eingesandt.

als Milch aus, verdunstet man sie unter der Bunsen'schen Pumpe, so bleiben schöne, lange Prismen zurück, welche nur aus Schwefel bestehen. Auch beim Erkalten der Lösung krystallisirt der Schwefel aus.

Sowohl Schwefelblumen als auch Stangen- und amorpher Schwefel lösen sich in concentrirter Essigsäure.

Zur Ueberführung der Salpetersäure in Ammoniak. E. A. Grete*) hat das Verhalten der Salpetersäure beim Glühen mit Natronkalk unter verschiedenen Umständen studirt. Zunächst suchte er durch Zusatz von Eisen- und Zinkfeile zum Natronkalk eine vollständige Reduction zu erreichen, was jedoch selbst bei Anwesenheit grosser Mengen organischer Substanzen nicht gelang. Dagegen fand der Verfasser, dass die xanthogensauren Salze resp. der beim Glühen derselben im status nascendi auftretende Schwefelwasserstoff sich dazu eignen. Die Reduction des angewandten reinen Salpeters ging im Gemisch mit Xanthogenat und Natronkalk beim Glühen so glatt vor sich, dass fast genau die geforderte Menge Stickstoff 13,85 % als Ammoniak gefunden wurde. Ob das bei der Reaction ebenfalls auftretende Mercaptan von wesentlichem Einfluss ist, hat der Verfasser noch nicht festgestellt. Schwefelmetalle mit Natronkalk und nascirendem Wasserstoff ergaben bis jetzt noch keine günstigen Resultate.

Ausführlichere Mittheilungen, namentlich auch über die Reduction organischer Nitroverbindungen mittelst seines Verfahrens, stellt Grete in Aussicht.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

C. Neubauer.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Oxalsäure als Erkennungsmittel mehratomiger Alkohole. Lorin**) hat gefunden, dass das Verhalten der verschiedenen Zuckerarten bei der Einwirkung wasserfreier Oxalsäure dazu dienen kann, den chemischen Charakter dieser Stoffe festzustellen.

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **11**, 1557.

) Pharm. Zeitschrift f. Russland **17, 372.

Während Dulcit, Mannit, Quercit, sowie alle Zuckerarten alkoholischer Natur bei der Behandlung mit wasserfreier Oxalsäure, Ameisensäure und Kohlensäure ausgeben, zeigen gewöhnlicher Zucker und Glycose, Milchzucker und Sorbin wesentlich abweichende Erscheinungen. Sie entwickeln keine Ameisensäure und keine Kohlensäure, schwärzen sich, gewöhnlicher Zucker und Sorbin leichter, Glycose und Milchzucker weniger leicht, und man kann nur eine zerstörende Einwirkung der wasserfreien Oxalsäure auf diese Körper wahrnehmen. Lorin dehnte bei dieser Gelegenheit seine Versuche auch auf den Inosit aus und fand, dass dieser Körper zu der Classe der mehratomigen Alkohole gerechnet werden muss und etwa dem Quercit am nächsten steht.

Man kann durch diese Reaction auch eine Beimischung von Rohrzucker in Milchzucker nachweisen, indem eine Mischung von Milchzucker mit Oxalsäure im Wasserbade weiss bleibt, während bei Gegenwart von 1 % Rohrzucker deutliche Schwärzung eintritt.

Ueber das Vorkommen von Methylamin im Pflanzenreich. E. Schmidt*) hat eine vergleichende Untersuchung des Mercurialins (CH_5N) mit reinem künstlich dargestelltem und dem als Zersetzungsproduct des Caffeïns isolirten Methylamin ausgeführt und die Identität des ersteren mit diesem festgestellt. E. Schmidt lieferte den Nachweis, dass die von Reichardt beschriebenen Verschiedenheiten beider nicht existiren, dass vielmehr eine vollkommene Uebereinstimmung, sowohl in den Eigenschaften der freien Base als auch denen der Platin- und Golddoppelsalze, sowie der salzsauren, schwefelsauren und oxalsauren Salze vorhanden ist. Auch das aus Mercurialin dargestellte Einwirkungsproduct auf Oxalsäureäther erwies sich identisch mit Dimethyloxamid, ebenso der daraus gewonnene Harnstoff mit Methylharnstoff.

Ueber eine neue Brucin-Reaction. Bekanntlich gibt Brucin, wenn man es in concentrirter Schwefelsäure löst und mit etwas Kaliumbichromat versetzt, eine dunkelgrüne Lösung, die aber nicht entsteht, wenn man die schwefelsaure Lösung zunächst mit etwas Salpetersäure versetzt, die erste Farbenreaction des Brucins abblassen lässt und dann erst das Kaliumchromat hinzufügt. Die Farbenreaction eventuell vorhandenen Strychnins wird dann durch die Gegenwart von Brucin nicht mehr gestört. Ferner ist bekannt, dass in wässerigen Lösungen von Brucinsulfat

*) Pharm. Centralhalle 1878, p. 253.

Kaliumbichromat allmählich einen deutlich krystallinischen Niederschlag erzeugt und dass eine ähnliche krystallinische Masse erhalten werden kann, wenn man Brucin mit verdünnter Chromsäurelösung übergiesst. *Dragendorff**) beschreibt eine weitere Brucinreaction, die mit Chromsäure ausgeführt werden kann. Löst man Brucin in einer Mischung von *einem* Raumtheil reiner Schwefelsäure und *neun* Raumtheilen Wasser auf, so resultirt eine farblose Flüssigkeit. Bringt man in diese mittelst eines Glasstabes kleine Mengen einer sehr verdünnten wässerigen Lösung von Kaliumbichromat, so färbt sich die ganze Flüssigkeit für einige Secunden schön himbeerroth, um dann allmählich in Rothorange und später in Braunorange überzugehen. In der Wärme erfolgt dieser Farbenübergang schneller wie in der Kälte; es ist empfehlenswerth, den Versuch bei Zimmertemperatur anzustellen. Die Empfindlichkeit ist sehr bedeutend. Lösungen von 1 zu 1000 nehmen sogleich schön tiefrothe Färbung etwa wie Himbeersaft an; auch in Lösungen von 1 zu 10000 ist die Färbung sehr deutlich zu beobachten, wenn man einen Ueberschuss von Kaliumbichromat vermeidet.

Offenbar handelt es sich hier um eine ähnliche Oxydation des Brucins wie z. B. beim Erwärmen mit säurehaltiger Quecksilberoxydullösung, wobei, wie *Flückiger* gezeigt hat, gleichfalls eine Rothfärbung eintritt. Die Oxydation erfolgt hier also, des stärkeren Oxydationsvermögens der Chromsäure wegen, schneller und in der Kälte, ohne doch so schnell wie z. B. bei Einwirkung von Salpetersäure auf Lösungen von Brucin in concentrirter Schwefelsäure zu verlaufen.

Wirkung von Hypochloriten auf Harnstoff. Wird nach den Untersuchungen von H. G. H. *Fenton***) Harnstoff bei Gegenwart von Aetzalkalien und in der Kälte mit Hypochlorit behandelt, so wird nur etwa die Hälfte des Stickstoffs frei. Wendet man dagegen statt des Aetzkalis ein alkalisches Carbonat an, so wird aller Stickstoff entbunden. Der im ersteren Falle zurückbleibende Stickstoff existirt als Cyanat und nimmt Verf. an, dass die Reaction nach der Gleichung

$$2 N_2 H_4 CO + 3 Na Cl O + 2 Na O H = 2 Na CNO + N_2 + 3 Na Cl + 5 H_2 O$$

verläuft. Die quantitative Bestimmung des Harnstoffs soll ferner mit Unterchlorigsäure ausgeführt, bedeutend genauer sein, als die mittelst Hypobromits.

---

*) Archiv der Pharm. **9**, 209.

) Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft zu Berlin **11, 1263.

Ein Beitrag zur Chemie der Stärke. F. Musculus und D. Gruber*) haben auf's Neue die Veränderungen untersucht, welche das Amylum durch Einwirkung von Diastase oder verdünnter Schwefelsäure erleidet. Die Verf. erhielten hierbei, je nach der Dauer der Einwirkung, folgende Körper:

1. Lösliche Stärke. Sie ist unlöslich in kaltem Wasser, löslich aber in warmem Wasser von 50—60°, färbt sich in wässeriger Lösung mit Jod weinroth, in trocknem Zustande blau und mit einem Ueberschuss von Jod in der Luft getrocknet violett, gelb oder braun. Ihr spec. Rotationsvermögen ist $\alpha = + 218^0$ und ihr Reductionsvermögen 6.

3. Erythrodextrin. Diese Substanz wurde von Brücke so genannt, wegen der Rothfärbung, die sie mit Jod erzeugt und unterscheidet sich von löslicher Stärke dadurch, dass sie in kaltem Wasser löslich ist, nicht aus Körnern besteht und sich trocken oder gelöst mit Jod nur roth färbt. Bis jetzt gelang es den Verf. nicht, das Erythrodextrin rein zu gewinnen. Lösliche Stärke und Erythrodextrin werden durch wenig Diastase sehr leicht angegriffen.

3. Achroodextrin α. Färbt sich mit Jod nicht, hat ein Drehungsvermögen von $\alpha = + 210^0$, ein Reductionsvermögen von 12 und wird durch Diastase weniger leicht in Zucker übergeführt als Stärke und Erythrodextrin.

4. Achroodextrin β. Hat ein Drehungsvermögen von $\alpha = + 190^0$, ein Reductionsvermögen von 12 und wird durch Diastase nicht verändert.

5. Achroodextrin γ. Besitzt ein Rotationsvermögen von $\alpha = + 150^0$, ein Reductionsvermögen von 28 und erleidet durch Diastase keine Umwandlung.

6. Maltose. Hat die Formel $C_{12} H_{22} O_{11} + H_2 O$, dreht $\alpha = + 150^0$, reducirt 66, gährt und wird durch Diastase nicht angegriffen.

7. Traubenzucker. Hat die Formel $C_6 H_{12} O_6 + H_2 O$, ein Drehungsvermögen von $\alpha = + 56^0$, reducirt 100 und ist gährungsfähig.

Die Angaben, welche die Verf. für das Drehungs- und Reductionsvermögen der Dextrine mitgetheilt haben, sind nur annähernde, da die Dextrine nicht krystallisiren und bis jetzt nicht ganz rein gewonnen werden konnten. Aber sie zeigen, dass das Drehungsvermögen der Dextrine

*) Zeitschrift f. physiol. Chemie **2**, 177.

mit dem Fortschreiten der Verzuckerung abnimmt, während das Reductionsvermögen zunimmt.

Die Dextrine, die Bondonneau isolirt hat, sind nicht ganz identisch mit denen der Verf., aber sie zeigen auch, dass mit dem Fortschreiten der Saccharification das Drehungsvermögen abnimmt.

Auf Grund ihrer Untersuchungen halten die Verf. die Stärke für eine Substanz, der die Formel n $(C_{12} H_{20} O_{10})$ zukommt, in welcher der Werth n unbekannt, aber jedenfalls nicht geringer wie 5 oder 6 ist. Unter dem Einfluss von Diastase oder verdünnten Säuren erleidet die Stärke unter Wasseraufnahme eine mehrfache Spaltung. Bei jeder Spaltung tritt neben Maltose ein neues Dextrin von geringerem Moleculargewicht auf, d. h. n wird immer kleiner, bis Dextrin γ entsteht. Letzteres geht wahrscheinlich durch einfache Wasseraufnahme in Maltose über und diese durch Hydratation und Spaltung in 2 Molecüle Traubenzucker nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{(Maltose)}}{C_{12} H_{22} O_{11}} + H_2 O = \underset{\text{(Traubenzucker).}}{2 (C_6 H_{12} O_6)}$$

---

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. *Elementaranalyse.*

Ueber den Stickstoffgehalt des Nitroglycerins im Dynamit. Im Vereine mit J. Schwab hat F. Hess*) nachgewiesen, dass bei der Denitrirung ätherartiger Nitrokörper mit alkoholischer Aetzkalilösung neben salpetersaurem Kali auch salpetrigsaures Kali entsteht. Wird nun während oder kurz nach dieser Reaction in der Denitrirungs-Flüssigkeit (wie z. B. durch Einwirkung von irgend concentrirteren ätzenden Alkalien auf das Glycerin) Wasserstoffgas entwickelt, so scheinen die Bedingungen auch für eine weitergehende Reduction der Gruppe NO_2, für eine Bildung von Ammoniak, und für hierdurch veranlassten Verlust eines Antheils von Stickstoff aus der Flüssigkeit in genügendem Grade vorhanden zu sein.

Von diesem Gesichtspunkte aus würde ein längeres Kochen der alkalischen Flüssigkeit nach der Denitrirung des Nitroglycerins sogar erhebliche Steigerung dieses Stickstoffverlustes befürchten lassen.

*) Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft zu Berlin **11,** 192; siehe auch diese Zeitschr. **17,** 226.

Aber schon die Thatsache, dass auch neutralisirte Flüssigkeiten, wenn sie salpetrigsaure Salze enthalten, bei anhaltendem Kochen etwas salpetrige Säure verlieren, lässt seit der diesbezüglichen Wahrnehmung (von einer theilweisen Reduction der Nitrogruppe bei der Denitrirung) die directe Methode der Stickstoffbestimmung nach Dumas jener indirecten Methode vorziehen, bei welcher das Nitroglycerin denitrirt werden muss.

Einschlägige, von J. Schwab und F. Hess im verflossenen Jahre ausgeführte Stickstoffbestimmungen nach Dumas*) haben indess die Wahrnehmung wieder bestätigt, dass nicht alle Sprengöle aus den Nitroglycerinsprengmitteln sich als reines Trinitrin darstellen. So erhielten dieselben:

aus einem Nitroglycerin der Fabrik zu Zamky (Dynamit von 1872):

I. . . . . 16,13 % Stickstoff
II. . . . . 16,12 % «
III. . . . . 16,12 % «

aus einem Nitroglycerin der Fabrik bei Pressburg (Dynamit von 1876):

I. . . . . 15,72 % Stickstoff
II. . . . . 15,65 % «

Alle fünf hier aufgeführten Bestimmungen sind nach der Methode von Dumas und unter Anwendung einer glühenden Vorlage von Kupferdrahtnetzpfropfen gemacht worden, um jede Spur von Stickoxyd auszuschliessen.

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Ueber die Prüfung des rohen Weinsteins macht A. Scheurer-Kestner**) folgende Mittheilung.

Durch die Preissteigerung des rohen Weinsteins ist es von Wichtigkeit geworden, die ganze Menge der darin enthaltenen Weinsteinsäure zu bestimmen und genügt es nicht mehr, durch Anwendung einer titrirten Flüssigkeit nur die Quantität von saurem weinsteinsaurem Kali festzustellen, da im rohen Weinstein ausser diesem Salz auch noch neutraler weinsteinsaurer Kalk vorhanden ist. Zur Bestimmung des Kalitartrats

*) Dumas und Stas, Ann. de chim. et de phys. **73**, 148.

) Compt. rend. **86, 1024.

bedient man sich gewöhnlich einer titrirten Lösung eines Alkalis, welche Bestimmungsmethode jedoch durch die, in dem Weinstein enthaltenen anderen Körper saurer Natur, wie z. B. Gerbsäure, unrichtige Resultate liefert.

Es ist in diesem Falle nöthig, den Weinstein zu calciniren und das zurückbleibende kohlensaure Kali mit einer Normalsäure zu titriren.

Den weinsteinsauren Kalk bestimmt man durch Auflösung des Weinsteins in Salzsäure und fällen dieser Lösung mit Natron- oder Kalilauge.

Diese Methode liefert genaue Resultate, wenn der Weinstein keinen Gyps enthält, der jedoch jetzt, durch das Gypsen der Weine, häufig darin vorhanden ist. Das weinsteinsaure Kali setzt sich alsdann mit dem Gyps um, indem sich neutraler weinsteinsaurer Kalk und schwefelsaures Kali bildet.

Diese Umsetzung geht so glatt, dass man sich in einigen Fabriken derselben bedient, um weinsteinsauren Kalk zur Darstellung der Weinsteinsäure zu gewinnen.

Andere Autoren schlagen vor, den Weinstein zu calciniren, den Rückstand in Wasser zu lösen, die Lösung zu filtriren, in dem Filtrate das kohlensaure Kali zu titriren und auf Kalitartrat zu berechnen. Der auf dem Filter zurückbleibende kohlensaure Kalk wird als solcher bestimmt und auf weinsteinsauren Kalk umgerechnet.

Auch diese Methode ist bei Gegenwart von Gyps nicht anwendbar, da sich beim Auflösen das kohlensaure Kali mit dem schwefelsauren Kalk sofort umsetzt.

Verfasser wendet deshalb folgende Methode an. Das in dem Weinstein enthaltene saure weinsteinsaure Kali wird wie gewöhnlich mit einem Normalalkali titrirt. Um die gesammte Weinsteinsäure zu erhalten, löst man den rohen Weinstein in Salzsäure, filtrirt, neutralisirt mit Natronlauge und versetzt mit Chlorcalcium. Alle Weinsteinsäure fällt alsdann als Kalksalz nieder, welches nach dem Auswaschen und Calciniren auf gewöhnliche Weise durch Filtration zu bestimmen ist.

Zieht man nun von der so gefundenen Gesammtweinsteinsäure den Theil, welcher dem gefundenen Kalibitartrat entspricht, ab, so erhält man als Rest diejenige Quantität Kalktartrat, welche der Weinstein ursprünglich enthält.

Beitrag zur Kenntniss einiger Gerbstoff-Bestimmungsmethoden. Zur Entscheidung der Frage: Welche Methode der Gerbstoffbestimmung

ist zu allgemeiner Annahme in der Lederfabrikation zu empfehlen? stellte Franz Kathreiner*) vergleichende Untersuchungen nach den Methoden von Carpené-Barbieri, Löwenthal, Hammer, Clark und Jean an.

Zu der Methode Carpené-Barbieri**) bemerkt der Verf., dass dieselbe bei ihren vielfachen Schwierigkeiten wohl niemals in der Praxis zu empfehlen sein wird.

Bei der Ausführung der Löwenthal'schen***) Methode hebt der Verf. folgende Punkte als die bemerkenswerthesten hervor:

1) Die Chamäleonlösung soll auf 1 *l* nicht mehr als 1,333 *g* krystallisirtes Salz enthalten, besser nur 1 *g* aus naheliegenden Gründen.

2) Die Concentration der Indigolösung soll, um Fehler beim Pipettiren möglichst auszuschliessen, nicht stärker sein, als dass 20 *cc* Indigo 10 *cc* Chamäleon entsprechen. Die Indigolösung ist zu filtriren; Löwenthal setzt auch gleich die nöthige Menge Säure zu.

3) Die gesalzene Leimlösung ist gut verkorkt aufzubewahren und vorher zu filtriren.

4) Die Concentration beziehungsweise die Menge des zu je einer Titration zu verwendenden Gerbmaterialauszuges ist so zu wählen, dass für den Auszug nicht mehr als 6 *cc* einer Chamäleonlösung, welche 1,333 *g* Salz im Liter enthält, gebraucht werden (oder nicht mehr als 8 *cc* einer solchen, welche 1 *g* Salz im Liter gelöst hat). Es ist bei einer solchen Titration auch so viel Indigo zuzusetzen, dass mindestens die $1^1/_2$fache Menge Chamäleon hierfür, also 9 *cc* gebraucht werden, und wenn die Indigolösung halbwerthig ist, so werden 18 *cc*, rund 20 *cc* Indigo zu verwenden sein, (bei Viertelwerthigkeit 36, rund 40 *cc* Indigo). Diese Indigomenge soll nicht viel überschritten werden, da sonst die Flüssigkeit zu dunkel wird und — wie wiederholt bemerkt — die Endreaction viel schwieriger zu erkennen ist.†) Es genügt für die genannten Verhältnisse auch die vom Verfasser angewendete Menge (1 : 5) verdünnter Schwefelsäure von 10 *cc*, um das durch Zersetzung des Chamäleons gebildete Manganoxydul in Lösung zu erhalten. Verfasser hat diesen

---

*) Dingler's polyt. Journ. **227**, p. 481. Vom Verf. eingeschickt.

) Diese Zeitschrift **16, p. 123.

***) Diese Zeitschrift **16**, p. 33.

†) Anwendung stets gleicher Indigomengen (von gleichem oder nahezu gleichem Gehalte) erhöht sehr die Sicherheit im Erkennen der Endreaction.

Punkt so ausführlich behandelt, weil sich behufs einheitlicher Handhabung der Methode kein besserer Vorschlag machen lässt, als durch die Angabe der für die gesammte oxydable Substanz zu verwendenden Chamäleonmenge, da die Mengen des Auszuges, des Indigo, der Säure gleichzeitig mitbestimmt werden.

5) Die Dauer der Titration ist für die geschilderten Verhältnisse etwa 4 Minuten für die ursprüngliche Lösung, ungefähr 6 Minuten für das «Filtrat».

6) Es wäre wünschenswerth, bei der Titrirung des «Filtrates» mit dem für Indigo verbrauchten Chamäleon auch das für oxydable Substanz des Leimes verbrauchte abziehen zu können. Dies ist wohl annähernd durch vergleichende Versuche mit Hautpulver zu erreichen. Wenn aber die oxydable Substanz des Leimes in gleichem Verhältniss zur Menge des ausgefällten Leimes mit ausgefällt wird, so erhält man natürlich wieder nur Mittelwerthe, da nicht immer gleich viel Leim ausfällt. Anders liegt die Sache, wenn die oxydable Substanz des Leimes gar nicht, oder ganz ausfällt. Bis zur endgültigen Entscheidung dieser Frage schlägt Verf. vor, den durch Titration gefundenen Leimfehler halb in Rechnung zu bringen. Durch theilweisen Ersatz der Leimlösung durch gesättigte Kochsalzlösung wird der Leimfehler ohnedies geringer.*)

Hewitt vom «Royal College of Chemistry» in South-Kensington theilt (in dem Tanner's Journal, Mai 1877, S. 93) mit, er habe gefunden, dass es genüge, das Präcipitat von Leimtannat $^1/_2$ Stunde stehen zu lassen; Permanganatverbrauch und Raschheit des Filtrirens seien gleich.

Was seiner Zeit Gauhe über die Löwenthal'sche Methode sagte: dass sie leicht und rasch ausführbar sei, befriedigende Resultate gebe und deshalb sich sehr gut für den Praktiker eigne, gilt von der verbesserten Methode in noch höherem Grade, und gerade die Anwendung von Hautpulver oder Leim zur Trennung des Tannins von anderen Substanzen lässt die Methode für die Zwecke der Lederfabrikation besonders geeignet erscheinen. Verfasser empfiehlt zur Gerbstoffbestimmung in der Lederfabrikation die verbesserte Methode Löwenthal's zur allgemeinen Annahme.

---

*) Wenn auch nicht ganz aufgehoben; Verf. hat bei Titrirung von Indigo mit und ohne Zusatz von gesättigter Lösung von reinem Kochsalz eine Differenz von + 0,3 *cc* Chamäleon für 50 *cc* Salzlösung gefunden.

H. R. Procter und Hewitt*) sprechen sich ebenso günstig über die Methode aus und halten sie für die beste.**)

Bezüglich der Methoden von Hammer, Clark und Jean bemerkt der Verfasser kurz Folgendes:

---

*) Procter bezeichnet sie als .... „the most practical method of tannin analysis yet discovered.“ Hewitt sagt, das Verfahren .... „may well be called a useful method, and far preferable to any at present known.“ (Tanner's Journ., Mai 1877, S. 93.)

**) Im Begriffe stehend, seine Mittheilungen zu schliessen, findet der Verfasser in der 5. Auflage von Mohr's Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrirmethode folgende Kritik der Löwenthal'schen Methode: „Oxydation durch Chamäleonlösung nach Monier und Löwenthal; letzterer fügt Indigocarminlösung zu und nimmt an, dass, wenn der Indigo zerstört sei, was sehr sichtbar ist, auch die Gerbsäure zersetzt sei. Dies ist jedoch nicht wahr, denn der Indigo wird sogleich durch Chamäleon zerstört; zu Gerbsäure kann man tagelang Chamäleon zusetzen, es findet immer wieder ein Ausbleichen statt. Ja die wieder farblos gewordene Flüssigkeit ist im Stande, neue Zusätze von Indigolösung zu zerstören. Die Methode ist absolut unbrauchbar.“

Die Autorität Mohr's gerne anerkennend, kann Verfasser doch nicht umhin, ein Bedenken gegen dieses Urtheil auszusprechen, so lange dasselbe durch keine anderen Beweisgründe als durch das Ausbleichen des Chamäleons gestützt ist. Es dürfte doch die Frage aufzuwerfen sein, ob dieses Ausbleichen von der Gerbsäure als solcher herrührt, oder nicht vielmehr, während des „tagelangen“ Stehens der Flüssigkeit, von deren Zersetzungsproducten (und wenn die Gerbsäure nicht ganz rein gewesen sein sollte, von anderen Substanzen?) — Nach der Titerstellung seines Chamäleons, welche genau nach Mohr's Angabe ausgeführt wurde, bleichte die ursprünglich 0,63 *g* Oxalsäure enthaltende Flüssigkeit innerhalb 24 Stunden noch 0,8 *cc* Chamäleon, in den darauf folgenden 2 Stunden 0,2 *cc* und in weiteren 22 Stunden noch 0,6 *cc* Chamäleon, so dass innerhalb zweier Tage 1,6 *cc* Chamäleon nachgebleicht wurden. Es kann nicht angenommen werden, dass eine etwaige Verunreinigung der angewendeten Schwefelsäure durch niedere Oxydationsstufen von Sauerstoff oder Stickstoff die Ursache des Nachbleichens gewesen sei, da diese sofort heftig auf Chamäleon wirken. Auch Indigo wurde durch die farblos gewordene Flüssigkeit zerstört. — So lange Chamäleon reducirt wird, ist auf alle Fälle kein Sauerstoffüberschuss vorhanden. Wodurch wurden nun aber „neue Zusätze von Indigolösung“ zerstört? Das Chamäleon ist ausgebleicht, also reducirt; die Gerbsäure entfärbt Indigo auch nicht, es ist also irgend ein energisch wirkendes Agens in der Flüssigkeit, welches seine Wirkung vielleicht ebensowohl auf das Chamäleon äussern kann, wie es eine solche auf den Indigo äussert.

Was des Verfassers Erfahrungen betrifft, und derselbe hat Hunderte von Titrationen angestellt, so fand er die Resultate immer gut stimmend, was doch nicht der Fall sein könnte, wenn die Oxydation der Gerbsäure nicht gleichmässig fortschritte, und wenn sie einen Zeitraum von auch nur einem Tag nöthig hätte.

Die nach Hammer's Methode erhaltenen Resultate sind alle auf Tannin bezogen, wenigstens sind die Tabellen hierzu (R. Fresenius, Anleitung zur quantitat. chem. Analyse 5. Aufl. p. 841 und Bolley's technisch-chemische Untersuchungen, 1874 bis 1876, S. 779) mit Zugrundlegung dieser Gerbsäure hergestellt. Es ist jedoch eine wohl aufzuwerfende Frage, ob alle Gerbsäuren dasselbe specifische Gewicht haben? Die Methode erfordert das genaueste Arbeiten, ein vorzügliches Aräometer oder eine ausgezeichnete Wage, wenn mit dem Pyknometer gearbeitet wird. *)

Clark untersuchte im chemischen Laboratorium der Universität Michigan die Theesorten auf Gerbstoffgehalt. Sein Verfahren ist wohl nur eine Modification der R. Wagner'schen Methode, nämlich kurz folgendes: Zur Gerbstofflösung setzt man im Ueberschuss eine titrirte Lösung von schwefelsaurem Cinchonin (4,523 *g* des Salzes und 0,5 *g* Schwefelsäure in 1 *l* Wasser), filtrirt, wäscht aus und bestimmt den Rest mit titrirter Kalium-Quecksilber-Jodidlösung (13,546 *g* Quecksilberchlorid und 49,8 *g* Jodkalium auf 1 *l* Wasser). Aus der Differenz wird die Gerbsäuremenge berechnet. (1 *cc* Cinchoninlösung fällt 0,01 *g* Tannin, und 1 *cc* Kalium-Quecksilber-Jodidlösung ist nöthig, um aus 2,74 *cc* Cinchoninlösung das Cinchonin zu fällen.) — Das Verfahren empfiehlt sich nicht, die Endreaction ist wie bei fast allen Fällungsanalysen äusserst unsicher.

Die Methode von Jean**) beruht darauf, dass Gerbsäure und Gallussäure bei Gegenwart von kohlensaurem Natron Jod direct binden und zwar in bestimmter proportionaler Menge. Die Extractivstoffe der Eichenrinde sollen auf das Verfahren keinen störenden Einfluss ausüben; enthält die Flüssigkeit jedoch gleichzeitig Gallussäure, so seien zwei Titrationen nöthig, die eine direct, die andere, nachdem das Tannin durch Thierhaut oder durch Gelatine und Alkohol entfernt ist.

Verfasser hat diese Methode vor allem sehr zeitraubend gefunden, schon der Tüpfelproben wegen. Es sind auf alle Fälle je zwei Titrationen für die ursprüngliche Lösung und das «Filtrat» nöthig. Wenn nun bei jeder ersten der beiden Titrationen nicht ausserordentlich langsam gearbeitet werden soll, was vielleicht das Resultat ändert und um so weniger dann mit der zweiten Titration stimmen lässt, was doch

---

*) Vgl. auch Hess' hydrostatisches Aräometer, diese Zeitschrift **16**, 74.

) Diese Zeitschrift **16, 123.

der Fall sein soll, so ist vorher eine «annähernde» Bestimmung nöthig, was im Ganzen 6 Titrationen ausmachen würde. Verfasser fand auch die Endreaction nicht scharf genug. Bei Ausfällung der Gerbsäure mit Thierhaut und Alkohol ist eine wenn auch nur geringe Einwirkung von Jod auf den im Filtrate befindlichen Alkohol (bei Gegenwart von Soda) durchaus nicht ausgeschlossen. Auch die Veränderlichkeit der Jodlösung als Titersubstanz ist zu berücksichtigen.

IV. Specielle analytische Methoden.

Von

H. Fresenius und **C. Neubauer.**

1. Auf Lebensmittel, Handel, Industrie, Agricultur und Pharmacie bezügliche.

Von

H. Fresenius.

Zur Untersuchung von Wasser auf Bacterien bedient sich C. Himly *) des folgenden Verfahrens.

Ein zur Aufnahme des zu untersuchenden Wassers bestimmter Kolben wird zunächst mit heisser concentrirter Schwefelsäure und dann gründlich mit dem zu untersuchenden Wasser ausgespült. Ein geeigneter Pfropfen aus vulkanisirtem Kautschuk wird in absoluten Alkohol gelegt. Eine kleine Quantität Fleischextract wird in reichlicher Menge des zu untersuchenden Wassers aufgelöst und diese Lösung 15 Minuten lang gekocht. Zur Ausführung des Versuches wird der bis zu $^3/_4$ mit dem Wasser gefüllte Kolben mit einer kleinen Menge der Fleischextractflüssigkeit vermischt, der Stopfen dicht eingesetzt und die ganze Vorrichtung auf einem Sandbade ganz constant der Bluttemperatur ausgesetzt.

Bei dieser Art der Züchtung vermehren sich die Bacterien so rasch, dass viele Wasser schon nach wenigen Stunden trübe werden. Aus dem Grade der Trübung und aus der Dicke der auf der Oberfläche befindlichen Haut, welche beide aus Bacterien bestehen, kann

*) Untersuchungen und Arbeiten aus d. chem. Universitäts-Laborat. Nr. 1 zu Kiel von Prof. Dr. C. Himly (Separatabdr. aus d. Chronik d. Univers. Kiel v. J. 1876) Kiel 1877 p. 18. Vom Verfasser eingesandt.

man dann einen Schluss auf die ursprünglich vorhanden gewesene Menge derselben ziehen. Zur Controle macht man gleichzeitig ganz unter denselben Umständen einen Gegenversuch mit destillirtem Wasser, welches sich nicht trüben darf. In 24 bis 28 Stunden ist der Versuch beendigt.

Zusammensetzung der Nahrungs- und Genussmittel des Menschen. Bei der Untersuchung von Nahrungs- oder Genussmitteln ist es von grosser Wichtigkeit die normale chemische Zusammensetzung derselben zu kennen. Da die vorhandenen Angaben sich in den verschiedensten Werken und Zeitschriften zerstreut finden, so hat sich J. König ein Verdienst dadurch erworben, dass er die brauchbaren Analysen der Nahrungs- und Genussmittel in übersichtliche Tabellen zusammengestellt und Mittelwerthe daraus berechnet hat. Ich empfehle den Lesern dieser Zeitschrift dieses von König verfasste Buch*) bestens. Sein reicher Inhalt gliedert sich folgendermaassen:

I. Animalische Nahrungsmittel.
 Fleisch und Fleischwaaren.
 Milch und Molkerei-Producte.

II. Vegetabilische Nahrungsmittel.
 Cerealien und Leguminosen etc. (Samen).
 Mehl- und Stärkesorten etc.
 Brod und Conditorwaaren.
 Wurzelgewächse.
 Gemüsearten.
 Sonstige Gewürze.
 Pilze und Schwämme.
 Zuckerrohr, Zucker, Honig etc.
 Obstarten und sonstige Früchte.

III. Genussmittel.
 Alkoholische Getränke.
 Alkaloidhaltige Genussmittel.

In einem Anhange ist behandelt:
 Verdaulichkeit der Nahrungs- und Genussmittel;

---

*) Der genaue Titel ist: Chemische Zusammensetzung der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel. Nach vorhandenen Analysen mit Angabe der Quellen zusammengestellt und berechnet von Dr. J. König, Vorsteher der agric.-chem. Versuchsstation Münster i. W. Berlin. Verlag von Julius Springer 1879.

Berechnung des Nährgeldwerthes der menschlichen Nahrungsmittel; Nahrungsbedürfniss des Menschen.

Ausserdem sind noch 2 Tabellen beigegeben:

1. Mittlere Zusammensetzung der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel im natürlichen Zustande.
2. Mittlere Zusammensetzung der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel im wasserfreien Zustande.

Ueber den Nachweis von Mutterkorn (secale cornutum) im Mehl. Zur Erkennung und eventuell colorimetrischen Bestimmung des Mutterkornes im Mehl dient bekanntlich die charakteristische Rothfärbung des mit dem zu prüfenden Mehle geschüttelten angesäuerten Aethers oder Alkohols. *) C. H. Wolff**) hat das spectroskopische Verhalten dieser gefärbten Auszüge studiert und in stark tingirten Auszügen bei Beobachtung in 2—3 *cm* dicken Schichten eine Auslöschung des brechbareren Theils des Spectrums bis nahe vor D, in schwach tingirten Lösungen bei Aufhellung des vorher absorbirten Theils des Spectrums 3 deutliche, an den Rändern etwas verwaschene Absorptionsbänder gefunden, von denen 2 sehr charakteristische im Grün und ein drittes, aber schwächeres, im Blau liegen. Sein für quantitative Spectralanalyse eingerichteter Apparat***) gestattete ihm eine genaue Bestimmung der Lage und Breite der Absorptionsbänder. Die Messungsresultate, welche sowohl nach der Scala des Apparates, wie durch die Messtrommel der Fernrohrbewegung erhalten wurden, sowie die Umrechnung für das prismatische, wie typische Spectrum lasse ich hier folgen. Mit Rücksicht auf die bei schwächerer Dispersion schärfere Abgrenzung der Absorptionsstreifen und die dadurch genauer werdenden Messungsresultate wurde die Beobachtung mit nur einem Flintglasprisma von 60° angestellt. Die Scala des Apparates zeigt bei diesem Prisma, wenn D (Natrium) auf 70 der Scala eingestellt ist, Kalium $\alpha = 26$, Kalium $\beta = 219$.

	I. Absorptionsband.	II. Absorptionsband.	III. Absorptionsband, Mitte desselben.
Scala des Apparates . .	90—99	113—122	145
Messtrommel der Fernrohrbewegung	6,52—6,92	7,46—7,86	8,75

*) Vergleiche diese Zeitschrift **3**, 508 und **13**, 80.

) Pharm. Ztg. **23, 532.

***) Vergl. diese Zeitschrift **17**, 65.

	I. Absorptionsband.	II Absorptionsband.	III. Absorptionsband, Mitte desselben.
Prismatisches Spectrum .	D64E—D97E	E46F—E83F	F30G
Typisches Spectrum, Wellenlängen in Milliontel Millimeter	546,8—528,5	506,5—492,3	466,7

Hinsichtlich der Empfindlichkeit der spectroskopischen Reaction erwähnt der Verfasser, dass der Auszug von 1 Centigramm Secale cornut. pulver. mit 5,0 *g* Aether und 5 Tropfen Mixtura sulfur. acida mit Hülfe eines sehr empfindlichen Taschenspectroskops von Adam Hilger in London in 5 *cm* dicker Schicht beobachtet, die charakteristischen beiden Absorptionsstreifen im Grün deutlich erkennen lässt. Versuche durch Ausziehen der färbenden Substanz mit anderen Lösungsmitteln wie Alkohol, Spir. äther., Amylalkohol gaben hinsichtlich der spectroskopischen Prüfung nicht so scharfe Resultate, wie mit Aether.

E. Hoffmann,*) welcher ebenfalls das Absorptionsspectrum des Mutterkornfarbstoffes beobachtet hat, ohne jedoch eine genaue Ortsbestimmung der Absorptionsstreifen auszuführen, macht darauf aufmerksam, dass abgeblasste Lösungen von Chlorophyll oder Derivaten desselben sehr ähnliche Absorptionsspectren liefern, dass also um Täuschungen zu vermeiden grosse Vorsicht nöthig sei.

C. H. Wolff**) hat daraufhin weitere Versuche mit neutralen und sauren Aetherauszügen von frischem wie altem Roggen- und Weizenmehl sowie verschiedenen Mischungen von Weizen- und Roggenmehl mit wechselnden Quantitäten von Mutterkorn angestellt, um zu ermitteln, ob durch den in Aether löslichen Farbstoff des Mehls das charakteristische Absorptionsspectrum des secale cornutum beeinträchtigt wird, oder ob eine Verwechselung möglich ist. Er gelangte zu dem Resultate, dass sich das Absorptionsspectrum des ätherlöslichen Mehlfarbstoffes hinlänglich von dem des Mutterkornfarbstoffes unterscheidet, um eine Verwechselung auszuschliessen und dass sich auch bei gleichzeitiger Anwesenheit beider Farbstoffe das dem Mutterkornfarbstoff eigenthümliche Absorptionsspectrum mit genügender Deutlichkeit erkennen lasse.

Das Chlorophyllspectrum lässt auch nach Wolff's Beobachtungen eine Verwechselung mit dem des Mutterkornfarbstoffes zu; das Spectrum des Mehlfarbstoffes dagegen ist deutlich davon verschieden und nach

*) Pharm. Ztg. **23**, 576.
) Pharm. Ztg. **23, 694.

Wolff's Ansicht vielmehr identisch mit dem Spectrum des Xanthophylls, des gelben Farbstoffes der Herbstblätter.

Um übrigens den Farbstoff des Mutterkornes für die spectroskopische Prüfung möglichst frei von fremden Farbstoffen zu erhalten, empfiehlt es sich, das Mehl nach Jacoby's Vorgang zunächst mit Aether allein zu extrahiren um die Mehlfarbstoffe zu entfernen und dann erst den Mutterkornfarbstoff mit Aether und einer kleinen Menge Schwefelsäure auszuziehen.

Noch geeigneter dürfte ein von E. Hoffmann*) angegebenes Verfahren zur Trennung des Farbstoffes von secale cornutum von den Mehlfarbstoffen sein, Schütteln des sauren Aetherauszuges mit einer concentrirten Lösung von doppeltkohlensaurem Natron. Letztere nimmt den Farbstoff des Mutterkornes auf und setzt sich unten ab; die Mehlfarbstoffe bleiben in der Aetherlösung.

Diese Methode eignet sich zur directen Nachweisung von Mutterkorn im Mehl und selbst im Brote. Eine Mischung von 10 *g* Mehl, mit 0,01 *g* fein zerriebenem Mutterkorn wurde mit 15 *g* Aether und 10 Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) versetzt, unter öfterem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur $^1/_2$ Stunde stehen gelassen, auf ein Filter gebracht und so lange mit Aether nachgewaschen, dass das Filtrat 10 *g* betrug. Dies wurde mit 5 Tropfen einer gesättigten Lösung von doppeltkohlensaurem Natron zusammengeschüttelt; nach einer Minute setzte sich die letztere am Boden des Gefässes schön violett gefäbt wieder ab und enthielt sämmtlichen Farbstoff des Mutterkornes.

Bei der Untersuchung von Brot ist eine längere Macerationsdauer erforderlich. Der Verfasser empfiehlt 30 *g* gröblich zerriebene, nicht getrocknete Brotkrume mit 40 *g* Aether und 20 Tropfen verdünnter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur mindestens 24 Stunden lang unter öfterem Umschütteln stehen zu lassen und den durch leichtes Auspressen erhaltenen, filtrirten Aetherauszug mit 0,5 *cc* gesättigter Natriumbicarbonatlösung zu schütteln. Dieselbe soll sich bei Anwesenheit von $^1/_5$—$^1/_{10}$ Procent Mutterkorn noch deutlich violett färben. Selbstverständlich kann die Auflösung des Mutterkornfarbstoffes in der Natriumbicarbonatlösung auch noch zur spectroskopischen Prüfung benutzt werden. Trennt man sie zunächst von der überstehenden die Mehlfarbstoffe enthaltenden Aetherschicht, übersättigt mit Schwefelsäure und schüttelt nun wieder mit Aether, so erhält man eine Aetherlösung, welche genau das von Wolff angegebene Spectrum liefert.

*) Pharm. Ztg. **23**, 726 und 742.

Bestimmung von Silicium und Phosphor in Eisen und Stahl. Andrew A. Blair, der Chemiker der von den vereinigten Staaten von Nordamerika errichteten Versuchsstation zur Untersuchung von Eisen, Stahl und anderen Metallen, hat in seinem Bericht *) die von ihm befolgte Methode zur Bestimmung von Silicium und Phosphor in Eisen und Stahl genau beschrieben. Da dies Verfahren in den vereinigten Staaten von Nordamerika fast allgemein üblich ist, so wird es für unsere Leser von Interesse sein, dasselbe kennen zu lernen, wenngleich es nicht durchgängig neu ist.

In einem mit einem Uhrglas bedeckten Becherglas von mindestens 400 bis 500 *cc* Inhalt werden 5 *g* Bohr- oder Drehspäne mit 40 *cc* starker Salpetersäure behandelt. Ist die Einwirkung zu heftig, so stellt man das Becherglas in kaltes Wasser, andernfalls beschleunigt man sie durch Erhitzen und durch zeitweiliges Zufügen einiger Tropfen Salzsäure bis vollständige Lösung erfolgt ist. Hierauf wird das Uhrglas weggenommen und abgewaschen, die Lösung zur Trockne abgedampft, dann 35 *cc* Salzsäure hinzugefügt, bedeckt und bis zur vollständigen Lösung des Eisens erhitzt, wieder zur Trockne abgedampft und endlich auf dem Sandbade bei 120 bis 130° C. so lange erwärmt, bis keine Spur Salzsäure mehr durch den Geruch bemerkbar ist. Man lasse langsam erkalten und löse in 35 *cc* Salzsäure wieder auf. Nach erfolgter Lösung fügt man ungefähr 50 *cc* Wasser zu und kocht $^1/_2$ Stunde, um etwa gebildetes Pyrophosphat in Orthophosphat zu verwandeln. Alsdann verdampft man den Säure-Ueberschuss, filtrirt die Kieselsäure ab und wascht erst mit verdünnter Salzsäure und zuletzt mit heissem Wasser.

Das Filter mit der Kieselsäure wird getrocknet und in einem Platintiegel geglüht. Dann wird gewogen und der Rückstand mit verdünnter Flusssäure und einem oder zwei Tropfen Schwefelsäure behandelt; noch besser nimmt man Wasser und Schwefelsäure und sättigt das Wasser mit Fluorwasserstoffgas, welches in einem Platinapparat aus Kryolith und Schwefelsäure entwickelt wird.

Sobald die Lösung vollendet, wird zur Trockne abgedampft, alle Schwefelsäure vorsichtig verjagt, der Tiegel einen Augenblick zur dunklen Rothgluth erhitzt und nach dem Erkalten gewogen. Die Differenz ist Kieselsäure.

*) Report of Andrew A. Blair, Chemist to the Board to J. J. S. Laidley, Colonel of Ordonance U. S. A. President U. S. Board appointed to test iron, steel and other metals. In deutscher Uebersetzung eingesandt von Geo. W. Riggs jr. und R. Giebermann.

Bei Roheisen ist es besser den geglühten Rückstand mit 8 Theilen kohlensauren Natrons und etwas salpetersaurem Kali zu schmelzen, in Wasser zu lösen, mit Salzsäure anzusäuern, zur Trockne zu dampfen und zur Vertreibung aller Salzsäure zu erhitzen. Alsdann wird in Salzsäure und Wasser wieder gelöst, filtrirt, gut gewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen und mit Flusssäure weiter verfahren, wie bei Stahl. Dies ergibt natürlich den Gesammtgehalt an Kieselsäure, von dem die Kieselsäure der Schlacke abgezogen wird; die Differenz ist die Kieselsäure, welche in dem Eisen oder Stahl als Silicium vorhanden war und die 46,67 % Si enthält.

Das Filtrat von der Kieselsäure wird in einem Becherglas zu ungefähr 400 *cc* verdünnt und saures schwefligsaures Ammon *) in hinreichender Menge zugefügt, um alles Eisen zu Oxydul zu reduciren, dann wird zum Kochen erhitzt, mit Ammon neutralisirt (da die Reduction in einer zu sauren Lösung keine vollständige ist). Wenn die Lösung farblos geworden, fügt man ca. 50 *cc* concentrirter Salzsäure zu und kocht bis der Geruch nach schwefliger Säure völlig verschwunden ist. Dann wird so rasch wie möglich gekühlt und, wenn vollkommen kalt, so lange verdünntes Ammoniak zugefügt, bis nach dem Aufrühren ein geringer grüner Niederschlag verbleibt; derselbe wird in wenigen Tropfen Essigsäure wieder gelöst, dann werden 1 bis 2 *cc* starkes essigsaures Ammon und 3 bis 5 *cc* verdünnte Essigsäure zugefügt. Nun verdünnt man mit heissem Wasser auf ungefähr 750 cc und wenn der entstandene Niederschlag weiss ist, so versetzt man tropfenweise mit sehr verdünnter Eisenchloridlösung (ungefähr 10 *g* Fe_2O_3 auf 1000 Cubikcentimeter), bis der Niederschlag eine mattrothe Färbung zeigt, erhitzt zum Kochen und filtrirt rasch **) während man die Lösung heiss erhält, wascht wiederholt mit heissem Wasser, löst auf dem Filter in Salzsäure auf und lässt die Lösung in ein kleines, reines Becherglas fliessen; etwa

*) Saures schwefligsaures Ammon wird am besten dargestellt, indem man gewaschene schweflige Säure (in einer Flasche durch Erhitzen von Kupferspänen mit starker Schwefelsäure entwickelt) in Ammoniakflüssigkeit leitet bis das zuerst gebildete neutrale Salz wieder gelöst wird und die gelbe, ölige Lösung stark nach schwefliger Säure riecht. 8 *cc* dieser Lösung reducirten 5 *g* Eisen.

**) Das Filtrat muss sich zuerst vollkommen klar zeigen, nachherige Trübung ist von keiner Bedeutung, jedoch muss die grösste Vorsicht angewandt werden, dass dieselbe nicht zuerst erscheint, da es manchmal vorkommt, dass ein kleiner Riss im Filter ist. Diese Trübung kann möglicherweise für durch nachherige Oxydation verursacht gehalten werden.

an den Wandungen des grossen Becherglases hängen gebliebener Niederschlag wird ebenfalls in Salzsäure gelöst und auf das Filter gegossen, das nachher mit heissem Wasser gut ausgewaschen wird. Nachdem die Lösung beinahe zur Trockne verdampft worden ist, setzt man hinreichend Citronensäure zu, um das Eisen in Lösung zu erhalten (2—3 *g* in 5 *cc* Wasser gelöst sind gewöhnlich hinreichend, wenn der Eisen-Niederschlag nicht allzu stark war) darauf Magnesia-Mixtur und einen Ueberschuss von Ammon. Dann rührt man nur gerade so lange um, bis die Lösung gut gemischt ist, wobei jedoch ein Berühren der Wände des Becherglases vermieden werden muss und kühlt in Eiswasser. Nach dem völligen Erkalten wird gründlich aufgerührt und für einige Minuten bei Seite gestellt. Wenn dann noch kein Niederschlag erschienen, rührt man bis zum Erscheinen desselben und nachher alle 10 oder 15 Minuten und lässt über Nacht stehen. Die Lösung sollte nicht mehr als 20—30 *cc* betragen.

Um die Löslichkeit der phosphorsauren Ammon-Magnesia in der Citronensäure, Eisenoxyd, Chlorammonium etc. enthaltenden Lösung zu ermitteln, führte der Verfasser eine Anzahl Versuche aus und zwar auf folgende Weise: Das Filtrat von dem ersten Niederschlag von phosphorsaurer Ammon-Magnesia wurde in einer grossen Platinschale zur Trockne verdampft und über der Gasflamme erhitzt, bis die flüchtigen Salze vertrieben und der ausgeschiedene Kohlenstoff theilweise verbrannt war, der Rückstand in einen Platintiegel gebracht, der Kohlenstoff verbrannt und der Rückstand mit wenig kohlensaurem Natron geschmolzen. Alsdann wurde er mit Wasser gekocht und das lösliche Natron-Carbonat und -Phosphat durch Filtriren getrennt. Das klare Filtrat wurde mit einem kleinen Ueberschuss von Salzsäure versetzt und gekocht, ein Tropfen Eisenchlorid-Lösung zugefügt und das Eisenoxyd und -Phosphat durch Ammoniak und überschüssige Essigsäure gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, gewaschen, wieder in Salzsäure gelöst und etwa verhandene Phosphorsäure als phosphorsaure Ammon-Magnesia niedergeschlagen.

Die Resultate dieser Experimente, zwischen 20 und 30 an der Zahl, und von Mustern, welche 0,015 % bis 0,314 % Phosphor enthielten, ergaben, dass wenn die Quantität des präcipitirten Eisenoxyds so gross war, dass 6—8 *g* Citronensäure erforderlich waren, um es nach dem Ammoniakzusatz in Lösung zu erhalten, und wenn das Volum der Lösung 150 *cc* betrug, wovon ca. 25 *cc* starke Salzsäure waren, das höchstgefundene Gewicht der pyrophosphorsauren Magnesia 1,5 *mg* betrug, was wenn 5 *g* Stahl

genommen wurden 0,008 % Phosphor entspricht. Wenn das Volum des Eisenoxyd-Niederschlags in den richtigen Grenzen gehalten wurde, so waren ungefähr 2—3 *g* Citronensäure nöthig es in Lösung zu erhalten und wenn die ganze Lösung ungefähr 75 *cc* war, so wurden nur in einzelnen Fällen unwägbare Spuren und gewöhnlich gar keine phosphorsaure Ammon-Magnesia gefunden.

Die niedergeschlagene phosphorsaure Ammon-Magnesia wird auf einem kleinen bedeckten Filter gesammelt, ohne jedoch das an den Seiten des Becherglases hängende zu entfernen, mit schwachem Ammoniakwasser öfters gewaschen, getrocknet und in einem Platintiegel geglüht. Der Niederschlag wird in dem Tiegel in Salzsäure und Wasser (gleiche Theile) gelöst, der Tiegel bedeckt und vorsichtig 30 Minuten lang gekocht, um das Pyro- in Ortho-Phosphat überzuführen. Die Lösung wird dann in den kleinen Becher zurückgeschüttet und der Tiegel hinein ausgewaschen, dies löst allen an den Seiten des Becherglases zuvor etwa haftenden Niederschlag auf. Man filtrirt in einen kleinen Becher, wascht das Filter gut, dampft wie zuvor auf 20—30 *cc* ein, versetzt mit 2 oder 3 Tropfen Magnesia-Mixtur, fügt einen kleinen Krystall Citronensäure und Ammoniak im Ueberschuss zu. Wie zuvor angegeben wird vorsichtig gekühlt, gefällt, über Nacht stehen gelassen, wenn der Niederschlag gering ist, filtrirt, mit Ammoniak-Wasser ausgewaschen, getrocknet, geglüht und als pyrophosphorsaure Magnesia gewogen, welche 27,93 % Phosphor oder 63,96 % Phosphorsäure enthält.

Der Niederschlag von phosphorsaurer Ammon-Magnesia enthält öfters etwas Kieselsäure, Eisenoxyd und Magnesia, die letztere hauptsächlich, wenn der Niederschlag bedeutend ist. All diese Fehlerquellen können jedoch durch das Glühen, Wiederlösen und nachherige Filtriren umgangen werden. Die beiden letzteren kann man entfernen, indem man den Niederschlag auf dem Filter löst statt ihn zu glühen, da die Kieselsäure jedoch öfters gallertartig ist und sich manchmal in der Säure auflöst und dann durch Zusatz von Ammoniak mit der phosphorsauren Ammon-Magnesia mit niedergeschlagen wird, *) so ist es sicherer zu glühen.

---

*) Wenn der Niederschlag sehr gering ist, so ist ein nochmaliges Fällen überflüssig, denn wenn die nöthigen Vorsichtsmaassregeln getroffen werden, so ist die allein zu befürchtende Verunreinigung Kieselsäure und dagegen kann man sich schützen, indem man die geglühte pyrophosphorsaure Magnesia in dem Tiegel in verdünnter Salzsäure löst und die kleine Menge etwa vorhandener Kieselsäure abfiltrirt und wägt.

Zur Aufschliessung des Chromeisensteines bedient sich W. Dittmar *) einer Methode, welche sich auf die Erfahrung gründet, dass sich fein pulverisirtes Chromerz leicht in einem aus Borax und kohlensauren Alkalien zusammengeschmolzenen Flussmittel **) löst und dass die so gebildete Mischung im geschmolzenen Zustande und in Berührung mit Luft Sauerstoff absorbirt, wodurch das im Erze enthaltene Chromoxyd zu Chromsäure oxydirt wird.

Zur Aufschliessung des Erzes schmilzt man 0,5 *g* desselben mit 5 bis 6 *g* des erwähnten Flussmittels in einem Platintiegel über einem Bunsen'schen Brenner. Anfangs erhitzt man bei bedecktem Tiegel etwa 5 Minuten lang zur Rothgluth, dann öffnet man den Tiegel, legt ihn schräg über die Flamme, gibt die höchste Hitze, welche die Lampe zu erzeugen vermag und rührt die Mischung mit einem Platindraht um, bis das Erz völlig aufgelöst ist. Hierauf unterhält man den Schmelzprocess unter Luftzutritt noch ungefähr $^3/_4$ Stunden. Die geschmolzene Masse lässt man dann abkühlen und digerirt sie mit Wasser, bis alles Lösliche von demselben aufgenommen ist, hierauf erhitzt man auf dem Wasserbad unter Zusatz einiger Tropfen Alkohol, um etwa gegenwärtige mangansaure Salze zu reduciren. Nachdem der Rest des Alkohols verflüchtigt ist, filtrirt man und wascht den Rückstand mit heissem Wasser. Das Filtrat enthält alles im Erz vorhanden gewesene Chrom als chromsaures Alkali. Die Bestimmung des Chroms geschieht nach einer der bekannten Methoden. Der Verfasser bedient sich des Penny'schen Titrirverfahrens.

Ueber die Verfälschung des Geraniumöles und deren Erkennung hat Jaillard***) Mittheilungen gemacht. Das Geraniumöl spielt unter den zur Parfümerie benutzten ätherischen Oelen bereits eine wichtige Rolle. Durch Destillation des Pelargonium roseum erhalten bildet es eine farblose nach Rosen riechende Flüssigkeit, unterscheidet sich aber vom Rosenöle durch seinen bei 0° flüssigen Zustand, seine Löslichkeit in Weingeist von 70 Proc. und andere Eigenschaften. Früher kam

*) Dingler's polyt. Journ. **221**, 450.

**) Zur Bereitung desselben werden 2 Thle. Boraxglas mit 3 Thln. kohlensaurem Natronkali im Platintiegel bis zur vollständigen Entfernung der entweichenden Kohlensäure geschmolzen. Die Masse wird dann in ein grosses Platingefäss gegossen und nach erfolgter Abkühlung in einem Glasgefässe zum Gebrauch aufbewahrt.

***) Journ. de Pharm. et de Chim, 1878 p. 205 und Zeitschr. d. allgem. österr. Apothekervereins **16**, 242.

das Oel nur aus Ostindien, gegenwärtig wird es aber in Algier in bedeutender Menge gewonnen und von da nach allen europäischen Ländern ausgeführt.

Der Betrug hat sich aber auch hier schon eingeschlichen, man setzt dem Geraniumöl fette Oele, Kohlenwasserstoffe, namentlich Copaivaöl u. s. w. zu. Die Ermittelung aller derartigen Beimischungen ist jedoch sehr leicht, denn man braucht nur 6 Tropfen des Oeles in etwa 5 *cc* 70procentigen Weingeistes fallen zu lassen, worin es, wenn rein, beim Umschütteln sofort verschwinden muss, während das unreine mit solchem Weingeist ein trübes Gemisch bildet.

---

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

C. Neubauer.

Ueber Metadiamidobenzol als Reagens auf salpetrige Säure. Nach Untersuchungen von P. Griess*) ist das Metadiamidobenzol (Schmelzpunkt 63°) ein überaus empfindliches Reagens auf salpetrige Säure, mittelst dessen noch $^1/_{10}$ *mg* im Liter durch die nach kurzer Zeit eintretende Gelbfärbung deutlich erkannt werden kann. Am besten kommt das Metadiamidobenzol, in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure gelöst, zur Verwendung. Die mit Thierkohle entfärbte Lösung kann man dann in einem verschlossenen Glase monatelang zum Gebrauch aufbewahren, ohne dass sie dabei merklich dunkler wird.

Mit Hülfe dieses Reagens hat P. Griess auch die Frage entschieden, ob der im Speichel, Nasenschleim etc. enthaltene, den angesäuerten Jodkaliumkleister bläuende Körper salpetrige Säure, wie Schönbein angibt, oder Wasserstoffhyperoxyd wie Meissner vermuthet, ist.

P. Griess hat gefunden, dass der Speichel mit Diamidobenzol die Reaction der salpetrigen Säure gibt, während dieses Reagens, wie besondere Versuche zeigten, durch Wasserstoffhyperoxyd wenigstens in sehr verdünnten Lösungen nicht verändert wird.

Natürlich lässt sich die salpetrige Säure in derselben Weise wie in Wasser auch quantitativ im Speichel bestimmen. Um dabei genaue Resultate zu erhalten, ist es nöthig, den Speichel vorher mit einigen Tropfen Schwefelsäure zu versetzen, dann mit beiläufig dem fünffachen

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **11**, 629. Vergl. auch diese Zeitschrift **17**, 369.

Volum Wasser zu vermischen und nachher zu filtriren, um ihn vollständig klar zu erhalten. Wollte man denselben unverdünnt anwenden, so würde die durch Metadiamidobenzol bewirkte Gelbfärbung für vergleichende Beobachtungen zu intensiv ausfallen. Die Quantität der salpetrigen Säure im Speichel scheint grossen Schwankungen unterworfen zu sein. Griess fand in seinem eigenen Speichel, auf 1 Liter berechnet, in runder Zahl 1 *mg*, wogegen in dem Speichel eines 14jährigen Knaben die 10fache Menge entdeckt wurde.

Reactionen der Gallensäure und Nachweis derselben im Harn. A. Casali*) hat gefunden, dass wenn eine Lösung von Gallensäure einer langsamen oder schnellen Oxydation unterworfen wird, stets ein sehr charakteristischer Farbenwechsel eintritt. Zuerst entsteht Gelb, dann Roth, Weinroth, Violett, und den Schluss macht ein ziemlich beständiges Blauviolett. Bei diffusem Tageslicht traten diese Farbenerscheinungen nur sehr langsam ein; das directe Sonnenlicht hat auf sie einen entschieden beschleunigenden Einfluss. Zur Oxydation benutzte Casali Eisenchlorid, Antimonchlorid, Bleihyperoxyd und Baryumhyperoxyd, alle diese unter Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure. Ausserdem chlorsaure und salpetersaure Salze sowie übermangansaures Kali. — Auch bei der Reduction der Gallensäuren (durch Zinnsalz oder Antimontrichlorür bei Zusatz von Schwefelsäure) erhielt der Verf. farbige Substanzen.

Bei seinen Versuchen, die einzelnen im Verlauf der Reaction auftretenden farbigen Substanzen zu fixiren und zu isoliren, ist der Verf. nur theilweise glücklich gewesen. Durch Aethyl- und Amylalkohol gelang ihm die Isolirung der blauen und violetten Substanz. Liess er diese beiden Lösungsmittel auf die durch Reduction mittelst Antimontrichlorür erhaltene farbige Substanz einwirken, so erhielt er eine unlösliche Substanz von wunderschöner, an Murexid erinnernder Purpurfarbe.

Casali schlägt ferner folgende Methode zur Auffindung von Galle im Urin vor: Man fügt dem zu untersuchenden Urin eine Lösung von Bleizucker und darauf Ammon zu, sammelt den Niederschlag und behandelt ihn mit Aether und verdünnter Salzsäure. Den abgehobenen Aether lässt man bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur in drei Porzellanschalen verdunsten. Den ersten festen Rückstand behandelt man mit Baryumhyperoxyd und Schwefelsäure, den zweiten mit Zinn-

*) Centralblatt f. d. med. Wissensch. 1878 p. 583.

chlorid und Schwefelsäure, den dritten mit Antimonchlorür und Schwefelsäure. War im Urin Galle vorhanden, so müssen alle drei Proben die oben beschriebene farbige Reaction geben.

---

3. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

C. Neubauer.

Bildung von Oxalsäure bei der Zerstörung organischer Substanzen. Van Melckebeke*) hat gefunden, dass wenn man thierische Substanzen nach dem Verfahren von Fresenius und v. Babo mit Salzsäure und chlorsaurem Kali zerstört, sich hierbei Oxalsäure in wechselnden Mengen bildet.

Nachweis des Colchicins in gerichtlichen Fällen. E. Dannenberg**) stellte eine Reihe von Versuchen über den Nachweis des Colchicins in gerichtlichen Fällen an und gelangte zu folgenden Resultaten:

Aether zieht das Colchicin aus saurer wässriger Lösung in weit geringerer Menge und mit geringerer Energie aus, als Chloroform und Amylalkohol; seine Ausziehungsfähigkeit erlischt bei geringerer Verdünnung, früher als die der beiden andern; man braucht von Chloroform, wie von Amylalkohol viel weniger, um mehr Colchicin auszuziehen, und wird dadurch zugleich fremden extractiven Stoffen ungleich viel weniger Gelegenheit geboten, sich mit aufzulösen.

Chloroform und Amylalkohol scheinen in ihrer Aufnahmefähigkeit für Colchicin aus saurer Lösung ziemlich gleich zu sein, vielleicht wirkt der Amylalkohol noch etwas kräftiger. Verf. zieht jedoch wegen der leichteren und angenehmeren Arbeit das Chloroform vor.

Petroläther hat in zwei Fällen, wo Verf. versuchte, fremde Stoffe vor der Anwendung von Aether zu entfernen, nichts geleistet.

Wenn im Aetherauszuge aus saurer wässriger Lösung ein Körper erscheint, der zwar eine Anzahl genereller Reactionen auf Alkaloïd gibt, also Verdacht auf Colchicin erweckt, nicht aber die gesuchte Färbung mit Salpetersäure zeigt, so räth Verf. noch mehrmals mit Aether auszuziehen, dann sämmtliches erhaltene (saure) Aetherextract in Wasser, noch besser mit ein wenig Ammon haltendem Wasser zu lösen und

---

*) Archiv d. Pharm. **10**, 172.

) Archiv d. Pharm. **7, 2. Heft. Vom Verf. eingeschickt.

nun mit Chloroform zu schütteln, wo dann, wenn wirklich Colchicin vorhanden ist, seine charakteristische Salpetersäure-Reaction erzielt werden wird. Selbstverständlich darf diese Opferung sämmtlichen Materials nur dann geschehen, wenn im Aetherauszuge aus ziemlich saurer wässriger Lösung die allgemeinen Reactionen einigermaassen copiös ausgefallen sind.

Gegen Fäulniss thierischer Substanz, wie auch gegen saure Gährung ist das Colchicin, wenigstens bis zu drei Monaten, sehr widerstandsfähig.

Beschäftigt mit den Arbeiten über Bier, fand der Verf., dass es unter Umständen, nämlich dann, wenn viele extractive Stoffe neben dem Colchicin in die Aether- oder Chloroformlösung übergehen, von Nutzen ist, den ganzen Vorrath des Aether- oder Chloroform-Extractes in Wasser zu lösen, wenn nöthig durch ein kleinstes Filter zu filtriren, dieses etwas nachzuwaschen und nun das Filtrat mit Gerbstoff zu fällen. Der Niederschlag wird dann gewaschen, mit Bleioxyd zersetzt und mit wässerigem Weingeist ausgezogen, wo dann das Colchicin rein zum Vorschein kommt.

V. Aequivalentgewichte der Elemente.

Von

H. Fresenius.

Eine Bestimmung der Aequivalentgewichte des Cäsiums und des Rubidiums hat Richard Godeffroy*) ausgeführt.

Als Material für seine Untersuchungen diente hauptsächlich ein von Schuchardt in Görlitz bezogenes, sogenanntes reines Chlorcäsium, ferner Lepidolithrückstände und Nauheimer Mutterlaugensalz. Der Verfasser begann zunächst damit, die bisher angegebenen Methoden zur Darstellung reiner Cäsium- und Rubidiumsalze einer Prüfung zu unterwerfen, bezüglich deren ich auf die Originalabhandlung verweise. Schliesslich glaubte er in den grossen Löslichkeitsunterschieden der drei Alaune des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums den raschesten und sichersten Weg zur Trennung der genannten Elemente gefunden zu haben. Deshalb wurde die Hauptmenge des Materiales auf bekannte Weise in Alaun umgewandelt und bei 17° C. einer fractionirten Krystallisation

*) Liebig's Ann. d. Chem. **181**, 176.

unterworfen. Aus der ersterhaltenen Fraction wurde nach sechsmaligem Umkrystallisiren eine kleine Menge reinen Cäsionalauns erhalten, welcher sich bei der spectralanalytischen Prüfung als völlig frei von Rubidium erwies. Als Resultate der fractionirten Krystallisation ergab sich schliesslich folgende Reihe von Alaunen:

Cäsionalaun, vollkommen rein (spectralanalytisch geprüft),
« , mit Spuren von Rubidium,
Rubidionalaun, « « « Cäsium,
« , vollkommen rein (spectralanalytisch geprüft),
« , mit Kalispuren,
Kalialaun, mit Rubidiumspuren.

Um aus dem Cäsionalaun, welcher noch Spuren von Rubidium enthielt, das Cäsium rein zu gewinnen, benutzte Godeffroy die von ihm früher schon*) hervorgehobene Eigenschaft des Antimonchlorürs, in mit Salzsäure angesäuerten Lösungen von Chlorcäsium und Chlorrubidium nur mit ersterem einen in concentrirter Salzsäure unlöslichen Niederschlag von Antimoncäsiumchlorür zu geben. Zunächst wurde aus der Lösung dieses Cäsionalaunes die Thonerde mit Ammon ausgefällt, abfiltrirt, das Filtrat zur Trockne verdampft und der Abdampfungsrückstand durch Glühen von dem schwefelsauren Ammon befreit. Die so erhaltenen Sulfate des Cäsions und Rubidioms wurden nun auf bekannte Weise in Chloride umgewandelt, letztere in concentrirter Salzsäure gelöst und eine Lösung von Antimonchlorür in concentrirter Salzsäure zugefügt. Der sofort entstehende reichliche Niederschlag von Antimoncäsiumchlorür wurde auf einem Filter gesammelt und mit concentrirter Salzsäure mehrmals gewaschen; bei der spectralanalytischen Prüfung zeigte sich keine Spur von Rubidium mehr. Wird dieser Niederschlag mit Wasser behandelt, so zersetzt er sich unter Ausscheidung von Antimonoxychlorür, während Chlorcäsium mit geringen Mengen von Antimoncäsiumchlorür in Lösung gehen. Um letztere ganz zu entfernen dampft man die Flüssigkeit zur Trockne ein und glüht den Rückstand mit Salmiak, wodurch alles Antimon als Antimonchlorür verflüchtigt werden kann.

Auch der Rubidionalaun, welcher noch Spuren von Cäsium zeigte, wurde auf die eben beschriebene Weise behandelt, nur musste der durch Antimonchlorür entstandene Niederschlag (da er nach dem Auswaschen

*) Diese Zeitschrift **13**, 170 und **14**, 92.

mit concentrirter Salzsäure vor dem Spectralapparate geprüft noch die Rubidiumlinien zeigte) in verdünnter Salzsäure gelöst und aus dieser Lösung das Antimoncäsiumchlorür durch Zufügen von concentrirter Salzsäure und einiges Stehenlassen wieder herausgefällt werden.

Die Aequivalentgewichtsbestimmung wurde durch Ermittelung des Chlorgehaltes in gewogenen Mengen chemisch reinen Chlorcäsiums und Chlorrubidiums vorgenommen. Die genannten Chlorverbindungen wurden aus den betreffenden chemisch reinen Alaunen, welche bei der spectralanalytischen Prüfung durchaus keine fremden Linien zeigten, auf bekannte Weise dargestellt und dabei selbstverständlich nur ganz reine Reagentien angewandt. Vor der Wägung wurden das Chlorcäsium und das Clorrubidium bei 150^0 bis zu constantem Gewicht getrocknet.

Es wurde gefunden im Chlorcäsium:

I	21,1106	Proc.	Chlor*)
II	21,087	«	«
III	21,1083	«	«
IV	21,114	«	«

also im Mittel 21,104975 Proc. Chlor. Daraus berechnet sich das Aequivalentgewicht des Cäsiums zu 132, 557 oder in runder Zahl 132,6.

Bunsen**) fand bekanntlich 132,99 oder in runder Zahl 133. S. W. Johnson und O. D. Allen***) erhielten. die Zahl 133,036 oder abgerundet 133 und auch Mercer†) fand die letztere Zahl.

Die Bestimmungen des Chlorgehaltes im Chlorrubidium lieferten folgende Resultate:

I	29,3199	Proc.	Chlor
II	29,3262	«	«
III	29,3147	«	«
IV	29,3241	«	«

oder im Mittel 29,321225 Proc. Chlor. Das Aequivalentgewicht des Rubidiums berechnet sich demgemäss zu 85,476 oder abgerundet zu 85,5. Bunsen††) fand 85,36 und J. Piccard†††) 85,41.

*) Cl = 35,46 und Ag = 107,94 angenommen.

) Poggendorff's Ann. d. Phys. u. Chem. **119, 1; diese Zeitschr. **2**, 162.

***) Journ. f. prakt. Chem. **89**, 154; diese Zeitschrift **2**, 162.

†) Chem. News **8**, 18.

††) Diese Zeitschrift **1**, 136.

†††) Journ. f. prakt. Chem. **86**, 454 und diese Zeitschrift **1**, 519.

Ueber die quantitative Bestimmung des Wasserstoffhyperoxydes.

Von

Em. Schöne.

Bei Gelegenheit meiner Untersuchungen über das Wasserstoffhyperoxyd habe ich einige Versuche über die Genauigkeit mehrerer früher vorgeschlagenen Methoden der quantitativen Bestimmung dieser Verbindung ausgeführt. Die Erfahrungen, welche ich dabei gesammelt habe, erlaube ich mir hiermit in deutscher Sprache*) zu veröffentlichen. Zugleich gebe ich eine ausführlichere Beschreibung der colorimetrischen Methode, welche ich zur Bestimmung geringer Mengen von Wasserstoffhyperoxyd, z. B. in den atmosphärischen Niederschlägen u. dergl., in Vorschlag gebracht habe.

I. Bestimmung vermittelst Chamäleons.

Die Reaction ist 1850 zuerst von Brodie**) beobachtet. Schönbein***) hat sie später (1858) gleichfalls erwähnt, wie es scheint, ohne die Angabe Brodie's zu kennen; zwei Jahre darauf†) benutzte er sie zu einer approximativen quantitativen Bestimmung des Wasserstoffhyperoxyds, ohne jedoch festgestellt zu haben, in welchem Verhältniss sich beide Körper zersetzen. Eine exacte quantitative Untersuchung ist darüber zuerst von Aschoff††) 1860 veröffentlicht. Derselbe zeigte, dass das Volum einer Kaliumpermanganatlösung, welches zur Oxydation einer gegebenen Menge Eisenoxydul erforderlich ist, auch

*) Die gegenwärtige Abhandlung ist, zugleich mit anderen, in russischer Sprache bereits im Jahre 1875 veröffentlicht worden in einer besondern Druckschrift von mir: „Experimentaluntersuchungen über das Wasserstoffhyperoxyd. Moskau 1875."

**) Brodie, Phil. Trans. 1850, II, 769.

***) Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. **77**, 131.

†) Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. **79**, 78.

††) Aschoff, Journ. f. prakt. Chem. **81**, 404.

entfärbt wird von derjenigen Menge Wasserstoffhyperoxyd, welche dieselbe Menge Eisenoxydul in Oxyd überzuführen im Stande ist — vorausgesetzt, dass freie Säure vorhanden ist. Daraus folgt, dass bei der Aufeinanderwirkung von Wasserstoffhyperoxyd und Kaliumpermanganat (in Gegenwart von Säure) aus beiden sich gleiche Mengen Sauerstoff entwickeln:

(I) $2KMn\Theta_4 + 5H_2\Theta_2 + 3H_2S\Theta_4 = K_2S\Theta_4 + 2MnS\Theta_4 + 8H_2\Theta + 5\Theta_2$.

Ein Jahr später, 1861, hat Brodie*) mitgetheilt, dass er dasselbe Resultat erhalten habe. Wie aus der im Jahre 1862 veröffentlichten ausführlichen Abhandlung**) von ihm hervorgeht, ist er dazu auf anderem Wege gelangt. Er hat gezeigt, dass diejenigen Mengen Uebermangansäure und Wasserstoffhyperoxyd, welche aus Jodwasserstoff gleiche Mengen Jod (dies wurde nach Bunsen's Methode bestimmt) ausscheiden, sich auch gegenseitig zersetzen.

Weltzien***), A. v. Schrötter†) und Thomsen††) haben obige Zersetzungsgleichung gleichfalls bestätigt.

Dass das Volum des sich dabei entwickelnden Sauerstoffs wirklich der oben gegebenen Zersetzungsgleichung entspricht, scheint Hamel†††) 1873 experimentell bewiesen zu haben (Belegzahlen sind jedoch nicht mitgetheilt). Dasselbe bestätigt P. Thenard§), theilt jedoch auch keine Belege mit. Uebrigens gibt der letztere§§) 1872 an, dass, wenn die Reaction in einer Kältemischung vor sich geht, trotz der Entfärbung kein Sauerstoff entwickelt wird. Sauerstoffentwickelung tritt nach ihm erst ein, nachdem die Flüssigkeit die gewöhnliche Temperatur angenommen hat.

Die über das Verhalten von neutralem Wasserstoffhyperoxyd zu Kaliumpermanganat von L. Swiontkowski§§§) 1866 ausgeführten quantitativen Untersuchungen haben zu keinem bestimmten Ergebnisse geführt. Es wurde gefunden, dass die Uebermangansäure hierbei zu

*) Brodie, Proc. Roy. Soc. **11**, 442.
) Brodie, Phil. Trans. **152, 840.
***) Weltzien, Ann. Chem. Pharm. **138**, 139.
†) A. v. Schrötter, Ber. d. d. chem. Ges. z. Berlin **7**, 980.
††) Thomsen, Pogg. Ann. **151**, 223.
†††) Hamel, Compt. rend. **76**. 1023.
§) P. Thenard, ebendaselbst.
§§) P. Thenard, Compt. rend. **75**, 177.
§§§) L. Swiontkowski, Ann. Chem. Pharm. **141**, 205.

Manganhyperoxyd- und Manganoxydhydrat reducirt wird, und dass das Verhältniss der beiden letzteren je nach den Umständen schwankt.

Alkalische Hyperoxyde schlagen nach Brodie*) aus Kaliumpermanganat Manganhyperoxyd nieder.

Da die obengenannten Forscher nur mit mehr oder weniger verdünnten Lösungen des Wasserstoffhyperoxyds experimentirten, so konnten sie den Beweis für die angeführte Zersetzungsgleichung (I) nur auf indirectem Wege führen. Ich habe den directen Beweis dafür beigebracht, indem ich bei meinen Bestimmungen von dem wasserfreien Hyperoxyd ausging. Ich habe das letztere mehrere Male dargestellt und mit Chamäleon bestimmt. Ich theile hier die Versuchsdata mit, welche ich mit einem Präparat erhielt, dessen specifisches Gewicht ich gleichzeitig bestimmte und in welchem ich auch die geringfügige Menge der Beimengungen quantitativ feststellte.

Dieses Wasserstoffhyperoxyd war durch Zersetzung von durch Fällung erhaltenem Baryumhyperoxydhydrat ($BaO_2 + 8H_2O$) vermittelst verdünnter Schwefelsäure dargestellt**). Die Lösung war im Vacuum abgedampft und der Verdampfungsrückstand längere Zeit ebendaselbst über möglichst concentrirter Schwefelsäure stehen gelassen. Die Erzielung eines völlig wasserfreien Präparates ist mit bedeutenden Verlusten verbunden, welche nur zum sehr kleinen Theil durch Zersetzung bedingt sind, vielmehr daher rühren, dass mit den letzten Resten Wasser sehr viel Hyperoxyd sich verflüchtigt (dasselbe wird von der Schwefelsäure zugleich mit dem Wasser absorbirt). Um das zu den folgenden Bestimmungen verwandte Präparat zu erhalten, war es beispielsweise erforderlich über 70% von der ursprünglich in der Lösung vorhanden gewesenen Menge Hyperoxyd verloren gehen zu lassen.

a) Bestimmung des specifischen Gewichtes
(nach L. J. Thenard.***)

	I. Probe.	II. Probe.
Temperatur	14,9° C.	14,8° C.
Gewicht der Pipette und des Gefässes ohne Probe	12,5700 *g*	12,5700 *g*

*) Brodie, Journ. of the chem. soc. [2] 1, 321.

**) Ueber die Darstellung des zu meinen Versuchen benutzten Wasserstoffhyperoxyds vgl. Liebig's Ann. d. Chem. 192, 262.

***) Thenard, Traité de chimie, VII édit. Bruxelles 1830; 1, 223.

	I. Probe.	II. Probe.
Gewicht der mit Wasserstoffhyperoxyd gefüllten Pipette und des Gefässes	12,8446 «	12,8453 «
Gewicht der mit Wasser gefüllten Pipette und des Gefässes	12,7589 «	12,7589 «
Gewicht des Wasserstoffhyperoxyds . . .	0,2746 «	0,2753 «
Gewicht des Wassers	0,1889 «	0,1889 «
Specifisches Gewicht des Wasserstoffhyperoxyds	1,454	1,457
Dasselbe im Mittel	1,4555	
Thenard fand	1,452.	

b) Bestimmung der Beimengungen.

Hierzu wurde die Probe verwendet, welche zur I. Bestimmung des specifischen Gewichts gedient hatte, d. i. 0,2746 *g*. Sie wurde in einem tarirten Platinschälchen in Wasser gelöst, mit Ammoniak versetzt und auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, wobei anfangs wegen der nicht unbedeutenden Gasentwicklung ein Uhrglas aufgelegt wurde. Nach dem Trocknen bei 100^0 wog der Rückstand 0,0025 *g*; nach dem Glühen blieb ein geringer Rest von 0,0007 *g*, welcher sich vor dem Löthrohr als Kieselsäure erwies. Betrachtet man das, was sich beim Glühen verflüchtigt hatte, als Ammoniumsulfat (neben einer Spur Wasser aus dem Kieselsäurehydrat), so ist 0,0013 *g* $H_2S\Theta_4$ gefunden.

c) Bestimmung des Wasserstoffhyperoxyds durch Kaliumpermanganat.

Hierzu diente die von der II. Bestimmung des specifischen Gewichts herrührende Probe von 0,2753 *g*. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Ansäuern mit reiner Schwefelsäure wurde aus einer Stopferbürette Kaliumpermanganatlösung zugefügt bis zum Eintritt einer bleibenden Röthung, wozu 90,14 *cc* erforderlich waren. Da 1 *cc* der Permanganatlösung 0,009970 *g* Fe entsprach, also 0,005626 *g* $KMn\Theta_4$ enthielt, so ist mit dem in der Probe befindlich gewesenen Wasserstoffhyperoxyd 0,5071 *g* $KMn\Theta_4$ in Wechselwirkung getreten.

Diese Menge Permanganat entspricht, der obigen Zersetzungsgleichung (I) zufolge, der Theorie nach . . . . 0,2728 *g* $H_2\Theta_2$.

Nach Abzug der in b gefundenen Menge der Beimengungen (0,0013 *g* $H_2S\Theta_4$ + 0,0007 *g* $Si\Theta_2$) wog die Probe aber . . . . 0,2733 *g*.

Hieraus folgt, dass in der That die Reaction sich nach Gleichung (I) vollzieht.

Die procentische Zusammensetzung des untersuchten Präparats war auf Grund obiger Bestimmungen:

Wasserstoffhyperoxyd	99,10
Schwefelsäure	0,46
Kieselsäureanhydrid	0,25
Wasser	0,19
	100,00.

Die in Rede stehende Reaction kann in zweierlei Weise zur quantitativen Bestimmung des Wasserstoffhyperoxyds benutzt werden: entweder maassanalytisch, indem man sich einer titrirten Chamäleonlösung bedient, oder gasometrisch, indem man das sich entwickelnde Sauerstoffgas misst.

Die gasometrische Bestimmung ist von Hamel (l. c.) für die Fälle in Vorschlag gebracht, dass die zu untersuchenden Flüssigkeiten, neben dem Wasserstoffhyperoxyd, Substanzen enthalten, welche reducirend auf Uebermangansäure wirken. Ich habe keine Veranlassung gehabt, experimentell zu untersuchen, wie weit diese Methode brauchbar ist. Man kann aber a priori sagen, dass der Fehler, welchen man bei ihrer Anwendung machen kann, bei weitem denjenigen übertrifft, welcher beim Titriren vorkommt, und zwar wegen der Verschiedenheit der Absorptionscoëfficienten des Sauerstoffs und der anderen in der Luft enthaltenen Gase. Eine einfache Rechnung zeigt, dass Milligramme Wasserstoffhyperoxyd in 1 *l* der zu untersuchenden Flüssigkeit auf diesem Wege nicht mehr mit Sicherheit zu bestimmen sind.

Das Titriren des Wasserstoffhyperoxyds mit Chamäleon lässt eine weit grössere Genauigkeit zu. Ehe ich jedoch die experimentalen Zeugnisse dafür mittheile, wünschte ich einige Worte über die Bestimmung des Titers von Chamäleonlösungen zu sagen.

Ich benutzte dazu in der Regel sowohl metallisches Eisen in Form von dünnem Klaviersaitendraht als auch das Doppelsalz $Am_2SO_4 . FeSO_4 . 6H_2O$. Das letztere reinigte ich durch Umkrystallisiren bei gewöhnlicher Temperatur. Die Krystalle wurden mit kaltem Wasser abgewaschen und unverzüglich darauf in's Vacuum über Schwefelsäure gebracht, wo sie indessen nur so lange blieben, bis sie eben aufhörten an einander oder an Papier zu haften; darauf wurden sie noch ein paar Tage in einem

gewöhnlichen Exsiccator stehen gelassen. So behandelt enthielten die Krystalle genau die theoretische Menge Eisen und blieben in einem trocknen Stöpselglas aufbewahrt unveränderlich. *)

Vor einiger Zeit haben Berthelot **) und J. R. Mcd. Irby ***) die Zuverlässigkeit der Titerbestimmung des Chamäleons vermittelst der genannten Eisenpräparate bestritten, und der erstere hat als die einzig hierzu verwendbare Substanz die Oxalsäure bezeichnet, welche er dazu in titrirter Lösung aufzubewahren räth.

Die Einwände Berthelot's bestehen bezüglich des Eisenoxydulammoniaksulfats darin, 1) dass es sich in Lösung nicht aufbewahren lasse, ohne sich zu oxydiren, und 2) dass der Wassergehalt um 0,5 % schwanke, — bezüglich des Eisendrahtes aber, dass der Kohlenstoffgehalt desselben bedeutende Fehler bedinge.

Hiergegen erlaube ich mir Folgendes zu bemerken. Erstens wendet man doch wohl — für genaue Bestimmungen wenigstens — niemals fertige Lösungen von Eisenoxydulsalz an. Was die Bemerkung Bertelot's über die Schwankungen in der Menge des Krystallisationswassers im Doppelsalz betrifft, so dürfte dieselbe wohl kaum zutreffend sein für Krystalle, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur ausgeschieden haben, und wie oben angegeben behandelt sind, was ich aus dem Umstand schliesse, dass Proben von zu verschiedenen Zeiten von mir bereiteten Krystallen nicht nur untereinander, sondern auch mit der Theorie übereinstimmende Gehalte an Eisen zeigten. †)

Gegen die Anwendung des Eisendrahtes führt Berthelot den Umstand an, dass der Kohlenstoff verhältnissmässig mehr Sauerstoff zur Oxydation bedarf, als das Eisen. ††) Das ist richtig. Allein es ist doch bekannt, dass der im dünnen Eisendraht enthaltene Kohlenstoff bei der Lösung in Säuren sich vollständig oder doch fast vollständig in

---

*) Das Doppelsalz enthält nach der Theorie 14,28 % Fe. Drei zu verschiedenen Zeiten frisch bereitete Proben gaben 14,28, 14,29 und 14,30 % Fe (bestimmt durch Wägung in Form von Oxyd). Zwei andere, 1½ Jahr später, gaben 14,29 und 14,29 % Fe.

) Berthelot, Bull. soc. chim, **21, 58.

***) J. R. Mcd. Irby, Chem. News, **30**, 142.

†) Siehe Anm. * auf dieser Seite.

††) In den von Berthelot angeführten Zahlen ist ein Fehler: 1 Th. Kohlenstoff verbindet sich nicht mit 3,67 Th. Sauerstoff, sondern nur mit 2,67 Th., weshalb 1 Tausendstel Kohlenstoff äquivalent ist, nicht 26 Tausendstel Eisen, wie Berthelot angibt, sondern nur 18,7 Tausendstel.

Form von Kohlenwasserstoff mit dem Wasserstoff verflüchtigt, also gar nicht oder fast gar nicht mit dem Chamäleon in Berührung kommt, woraus folgt, dass dieser Umstand von keinem einigermaassen erheblichen Einfluss auf die Titerbestimmung sein kann.

Dass die Titerbestimmung des Chamäleons vermittelst absolut reiner Oxalsäure dagegen völlig zuverlässig ist, kann allerdings wohl nicht in Abrede gestellt werden. Allein die Bereitung eines absolut reinen Präparats ist, trotz der Vorschläge von Stolba *), H. Habedanck **), E. Reichardt ***), L. Siebold †) und Ed. Bohlig ††) auch nicht mit weniger Schwierigkeiten verbunden, als die Darstellung reiner Krystalle des Eisendoppelsalzes. Ueberdies bedient sich Berthelot zur Titerbestimmung titrirter wässeriger Lösungen der Oxalsäure (während Mohr †††) dieselbe jedesmal abzuwägen räth). Die Haltbarkeit solcher Lösungen ist aber unter gewissen Umständen auch nicht garantirt, wenigstens nach den Angaben von Wittstein §), Giov. Bizio §§), Neubauer §§§) Trommsdorff [0]), T. E. Thorpe [00]), Arthur Downes und Thomas P. Blunt [000]) und W. N. Hartley. [0000])

Auf Grund des Gesagten kann ich keine Veranlassung finden, bei der Titerbestimmung des Chamäleons der Oxalsäure den Vorzug vor feinem Eisendraht und Eisenoxydulammoniaksalz zu geben.

Ich füge noch die bei einer Titerbestimmung erhaltenen Zahlen bei. Die dazu gebrauchte Oxalsäure war käuflich bezogen von Marquart in Bonn unter der Bezeichnung Acid. oxal. ter depur. und liess beim Glühen einen Rückstand von nur 0,0123 %.

---

*) Stolba, diese Zeitschrift **8**, 63 uud **13**, 50.
) H. Habedanck, diese Zeitschrift **11, 282.
***) E. Reichardt, Arch. Pharm. [3] **2**, 235 und diese Zeitschrift **13**, 49.
†) L. Siebold, Jahresber. d. Chem. 1875, 519.
††) Ed. Bohlig, Chem. Centr. 1877, 322.
†††) Mohr, Titrirmethode, IV Aufl. 1874, 192.
§) Wittstein, diese Zeitschrift **1**, 495.
§§ Giov. Bizio, Ztschr. f. Chem. [2] **6**, 52.
§§§) Neubauer, diese Zeitschrift **9**, 392.
0) Trommsdorff, diese Zeitschrift **9**, 162.
00) Thorpe, Journ. of the chem. Soc. [2] **5**, 199.
000) Downes und Blunt, Chem. News, **36**, 279.
0000) Hartley, Chem. News, **37**, 9.

	1 CC. der Chamäleonlösung entsprach zufolge den Bestimmungen		
	mit metallischem Eisen	mit Eisenoxydul-ammoniaksalz	mit Oxalsäure.
1. Bestimmung .	0,009959 *g* Fe	0,009974 *g* Fe	0,009967 *g* Fe
2. „ .	0,009971 „ „	0,009975 „ „	0,010011 „ „
3. „ .	—	—	0,010015 „ „
4. „ .	—	--	0,010007 „ „
Mittel	0,009965 *g* Fe	0,0099745 *g* Fe	0,010000 *g* Fe

Diese Zahlen sprechen durchaus nicht zu Ungunsten der Anwendung von feinem Eisendraht oder von Eisenoxydulammoniaksalz zur Bestimmung des Titers von Chamäleonlösungen.

Das Titriren des Wasserstoffhyperoxydes mit Chamäleon ist sehr bequem. Man hat die zu untersuchende Lösung nur mit Schwefelsäure stark anzusäuern und dann aus einer Bürette die Chamäleonflüssigkeit bis zur bleibenden Röthung zuzufügen. *)

*) Bei den sehr zahlreichen Titrirungen, die von mir ausgeführt sind, habe ich einige Beobachtungen gemacht, welche mir der Mittheilung werth zu sein scheinen. Erstens habe ich, wie früher schon Brodie (Pogg. Ann. **120,** 318), häufig beobachtet, dass die ersten Tropfen Chamäleon nicht sofort einwirkten, indem die durch sie erzeugte Färbung manchmal mehrere Minuten lang stehen blieb. Sobald aber die zuerst erzeugte Färbung einmal verschwunden ist, werden die darauf zugesetzten Portionen Chamäleon momentan entfärbt. Ich habe diese Erscheinung nicht blos, wie es nach Brodie der Fall sein soll, in sehr verdünnten Lösungen, sondern auch in verhältnissmässig starken beobachtet. Der Concentrationsgrad scheint also nicht bedingend zu sein. Dagegen scheint das Licht dabei eine Rolle zu spielen, indem ich die anfängliche Verzögerung der Reaction an Lösungen beobachtet habe, welche längere Zeit am Licht, namentlich am directen Sonnenlicht gestanden hatten, während im Dunkeln aufbewahrte (selbst die verdünntesten) von Anfang an momentan einwirkten. Vielleicht hat auch die Gegenwart fremder Substanzen dabei Einfluss, da ich dasselbe Phänomen beobachtete an schwach alkalischen Lösungen oder an solchen, welche Baryumcarbonat oder Bicarbonat gelöst enthielten, jedoch erst nach längerem Stehen. — Eine andere Erscheinung, die ich gleichfalls namentlich an Lösungen beobachtete, welche dem directen Sonnenlicht ausgesetzt gewesen waren, ist folgende. Nachdem die durch die ersten Tropfen bewirkte Färbung einmal verschwunden ist, tritt die weitere Entfärbung bis zu einem gewissen Punkte zwar momentan ein; dagegen geht von da an die durch einen Ueber-

Diese Methode der quantitativen Bestimmung des Wasserstoffhyperoxyds kann natürlich nicht angewendet werden, wenn die zu untersuchenden Flüssigkeiten Substanzen enthalten, welche das Chamäleon entfärben (reducirende Verbindungen, organische Materien u. dergl.). Was aber Houzeau*) gegen dies Verfahren ausserdem noch anführt: »que dans les liquides étendus l'épuisement de la réaction est toujours incertain«, ist durchaus unbegründet; denn der Endpunkt der Reaction lässt sich mit einer Schärfe bestimmen, welche selbst bei sehr verdünnten Lösungen gar Nichts zu wünschen übrig lässt. Das beweisen folgende Versuche.

1 *cc* einer käuflich bezogenen Lösung von Wasserstoffhyperoxyd (Haarbleichwasser), welcher 2,16 *cc* Chamäleon (Titer: 1 *cc* entspricht 0,00997 *g* Fe) entfärbte, wurde durch frisch destillirtes Wasser bis zu einem Liter verdünnt. Von dieser Lösung enthielt also 1 *cc* = 0,00000654 *g* $H_2\Theta_2$. 5 Portionen derselben von je 100 *cc* wurden abgemessen und mit einer Lösung titrirt, deren Titer genau $^1/_{10}$ desjenigen betrug, welchen die oben bezeichnete Chamäleonlösung besass. Die hierzu gebrauchte Pipette war in 0,02 *cc* getheilt.

schuss des Permanganats bewirkte und längere Zeit stehenbleibende carmoisinrothe Farbe nach und nach ins Ziegelrothe über; danach wird die Flüssigkeit allmählich farblos, lässt aber trotz der Gegenwart von freier Schwefelsäure einen braunen Niederschlag von Manganhyperoxydhydrat fallen. Manchmal wurden verhältnissmässig nicht unbedeutende Mengen des Permanganats von belichtet gewesenen Wasserstoffhyperoxydlösungen in dieser Weise nachträglich (d. i. nachdem die momentane, durch das Thenard'sche Hyperoxyd bewirkte Entfärbung beendet war) zersetzt, während im Dunkeln befindlich gewesene Lösungen, welche gleichzeitig titrirt waren, die durch überschüssiges Permanganat erzeugte Färbung Tage lang unverändert bewahrten und keine Spur eines Niederschlags absetzten. — Da ich für die Erklärung dieser Erscheinungen bis jetzt keine sicheren Anhaltspunkte habe, so unterlasse ich es Vermuthungen über ihren Grund auszusprechen. — Bei den Titrirungen habe ich die Zersetzung des Thenard'schen Hyperoxyds dann als beendet betrachtet, wenn die momentane Entfärbung des Chamäleons aufhörte. Zwischen der momentanen und der von Ausscheidung eines Niederschlags begleiteten allmählichen Entfärbung ist, selbst bei den verdünntesten Lösungen, eine sehr scharfe Grenze.

*) Houzeau, Ann. chim. phys. [4] **13**, 114 Anm.

No.	An Chamäleon wurde verbraucht:	An Wasserstoff-hyperoxyd ist gefunden:	Abweichung vom Mittel.
	cc	g	g
1.	2,15	0,000650	+ 0,000002
2.	2,17	0,000657	+ 0,000009
3.	2,14	0,000648	0,000000
4.	2,12	0,000642	— 0,000006
5.	2,13	0,000645	— 0,000003
Mittel	2,14	0,000648	
Angewandt war .		0,000654	

Hieraus geht hervor, dass die absolute Grösse des Fehlers, welcher bei diesen Bestimmungen vorgekommen ist, ungefähr gleich dem hundertsten Theil eines Milligramms ist. Da nun dieser Fehler in einem Flüssigkeitsvolum von 100 *cc* gemacht ist, so berechnet sich der relative, d. i. der auf das ganze Gewicht der Hyperoxydlösung bezogene zu ein Zehnmilliontel. Man kann also in einem Liter Milligramme Wasserstoffhyperoxyd noch vollkommen sicher bestimmen, Zehntel eines Milligramms aber noch ziemlich genau.*)

Das Kaliumpermanganat kann zur quantitativen Bestimmung des Wasserstoffhyperoxyds auch indirect angewendet werden. So kann man zunächst das Hyperoxyd auf bekannte Mengen Eisenoxydulsalz oder Zinnchlorür wirken lassen und dann den Ueberschuss dieser Salze, welcher unoxydirt zurückgeblieben ist, durch Chamäleon titriren. Des ersteren Salzes bediente sich zu diesem Zweck v. Schrötter**), des letzteren Thomsen.***) Die directe Bestimmung ist jedoch unbedingt vorzuziehen.

II. Bestimmung vermittelst Jodwasserstoffs.

Alle Autoren †) stimmen darin überein, dass Wasserstoffhyperoxyd und Jodwasserstoff sich unter Ausscheidung von Jod und Bildung von Wasser zersetzen: $H_2O_2 + 2HJ = 2H_2O + J_2$.

*) Dieser Schluss ist in Uebereinstimmung mit einer Angabe von Schönbein (Journ. f. prakt. Cem. **79**, 68), nach welcher durch Kaliumpermanganat ein Milliontel Wasserstoffhyperoxyd noch mit Sicherheit zu entdecken ist.

) von Schrötter, Ber. d. d. chem. Ges. z. Berlin **7, 981.

***) Thomsen, Pogg. Ann. **150**, 59.

†) Thenard, Traité **1**, 219. — Lenssen, Journ. f. prakt. Chemie **81**,

Man hat diese Reaction mehrfach zur quantitativen Bestimmung des Wasserstoffhyperoxyds benutzt und zwar auf zweierlei Weise, erstens indem man das ausgeschiedene Jod mit schwefliger Säure oder Natriumhyposulfit titrirte*), und zweitens, indem man die Menge Jodwasserstoffsäure, welche auf diese Weise zerstört wird, acidimetrisch bestimmte.**)

Schönbein***) hat 1862 zuerst darauf hingewiesen, dass der Concentrationsgrad der Lösungen auf die Schnelligkeit, mit welcher die Reaction eintritt und sich vollzieht, von Einfluss ist. Er gibt ferner an, dass bei gehörig starker Verdünnung beide Körper gar nicht mehr zersetzend auf einander einwirken.

Vernon Harcourt hat später [zuerst 1866 in Verbindung mit W. Esson †), dann 1867 allein ††)] in einer interessanten Untersuchung ausführlich den Einfluss studirt, welchen der Concentrationsgrad der Lösungen sowohl bezüglich des Hyperoxyds als des Jodids auf die Schnelligkeit hat, mit der sich die Reaction vollzieht. Er kam zu dem Schluss, dass der Betrag der in irgend einem Moment stattfindenden Umsetzung unter sonst gleichen Umständen proportional ist dem Betrage des in der Lösung enthaltenen Hyperoxyds sowohl wie auch des Jodids.

Die zuletzt genannten Beobachtungen Schönbein's und Vernon Harcourt's weisen darauf hin, dass die quantitative Bestimmung des Wasserstoffhyperoxyds vermittelst dieser Reaction nicht mehr anwendbar ist auf Lösungen, die nur sehr geringe Mengen des Hyperoxyds enthalten, wie z. B. die atmosphärischen Niederschläge.

Ich theile einige Versuche mit, welche ich ausschliesslich des praktischen Zwecks wegen angestellt habe, festzustellen, inwieweit die Reaction bei verschiedenen Concentrationsgraden genaue quantitative Bestimmungen des Hyperoxyds zulässt. Hierbei konnte man sowohl jodometrisch (Brodie) als acidimetrisch (Houzeau) verfahren. Da

---

279. — Schönbein, ibid. **84,** 397. — Meissner, Unters. ü. d. Sauerstoff, 1863, 82. — Al. Schmidt, Hämatolog. Studien, Dorpat 1865, 93. — Vernon Harcourt, Journ. of the chem. Soc. [2] **5,** 476. — Houzeau, Compt. rend, **66,** 64. — H. Struve, diese Zeitschrift **8,** 317.

*) Brodie, Journ. of the chem. Soc. [2] **1,** 320 und Pogg. Ann. **120,** 299. — C. Hoffmann, Pogg. Ann. **132,** 613.

) Houzeau, Compt. rend. **66, 44 und Ann. chim. phys. [2] **13,** 117.

***) Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. **86,** 88.

†) Vernon Harcourt and W. Esson, Proc. Roy. Soc. **15,** 262.

††) Vernon Harcourt, Journ. of the chem. Soc. [2] **5,** 460.

aber die Bestimmung des Jods ohne allen Zweifel eine weit grössere Schärfe zulässt, als die maassanalytische Bestimmung der Säure, so habe ich in den Versuchen, in welchen die Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur vollzogen wurde, das Jod mit Natriumhyposulfit titrirt. In den Versuchen dagegen, in welchen ich die Reaction bei höherer Temperatur studirte, war ich, wegen der Flüchtigkeit des Jods, auf die acidimetrische Methode beschränkt.

a) Versuche, in welchen sich die Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur vollzog. Jodometrische Bestimmung.

Gleiche Mengen Jodkalium, nämlich je 1,25 *g*, wurden in concentrirter Lösung mit ebenfalls gleichen Mengen Salzsäure, nämlich mit je 0,544 *g* HCl, d. i. dem doppelten Aequivalent, versetzt, und diese Mischungen mit so viel Wasser verdünnt, dass, nach Zusatz von 1 cc Wasserstoffhyperoxydlösung mit 0,02231 *g* $H_2\Theta_2$ zu jeder Flüssigkeit, die Volume erhalten wurden, welche in Tabelle A unter V angegeben sind.

Dann blieben die Gemische stehen; nach Verlauf der Zeiten, welche in Tabelle A unter W angegeben sind, wurde das ausgeschiedene Jod titrirt. In den ersten beiden Versuchen wurde nur einmal titrirt, in den folgenden, in welchen der Process sich langsam vollzog, wiederholt, so lange bis die Zersetzung sich ihrem Ende näherte; nur der letzte Versuch wurde vor diesem Zeitpunkt unterbrochen.

Bedeutet T in Grammen die Menge Jod, welche einem *cc* der Natriumhyposulfitlösung entspricht, m die beim Titriren verbrauchte Anzahl der *cc* der letzteren, so ist Z die Menge Wasserstoffhyperoxyd, welche sich nach W Stunden zersetzt hatte, in Procenten:

$$Z = 100 \cdot \left(1 - \frac{m \cdot T \cdot \frac{34}{2 \cdot 127}}{0{,}02231}\right) \text{ Proc.}$$

Auf diese Weise wurden die in folgender Tabelle zusammengestellten Resultate erhalten:

Tabelle A.

Nr.	V	W		T	m	Z
	cc	Stunden	Min.	g	cc	Procente
1	6	1	48	0,0050716	32,78	99,88
2	10	2	10	"	32,12	97,87
3	25	2	26	"	32,37	98,63
		7	5	"	32,52	99,78
		23	5	"	32,87	100,16
4	50	2	43	"	32,15	97,96
		7	18	"	32,25	98,27
		23	10	"	32,52	99,09
		30	18	"	32,62	99,39
5	100	3	—	"	31,85	97,05
		7	22	"	31,95	97,35
		23	17	"	32,10	97,81
		30	20	"	32,23	98,21
6	500	3	20	"	25,01	76.21
		7	35	"	30,41	92,47
		23	34	"	31,67	96,50
		30	30	"	31,72	96,65
7	1000	3	47	"	16,71	50,92
		7	53	"	25,23	76,88
		23	50	"	31,23	95,16
		30	40	"	31,47	95,89
8	4000	4	—	"	4,19	12,77
		8	10	"	9,25	28,19
		24	—	"	19,36	58,99
		30	52	"	22,34	68,07
		48	—	"	24,20	73,74

Diese Versuche zeigen, dass die Zersetzung sich nur in ziemlich concentrirten Lösungen in kurzer Zeit vollzieht, dass in einer Lösung, welche in 1000 *cc* ungefähr 1 *g* H_2O_2 (Nr. 3.) enthält, fast 24 Stunden zur Vollziehung der Reaction erforderlich sind, dass bei einem Gehalt von etwa $^1/_4$ *g* $H_2\Theta_2$ im Liter (Nr. 5.) nach 30 Stunden erst 98,21 % $H_2\Theta_2$ zersetzt sind, bei grösserer Verdünnung in derselben Zeit noch weniger, und dass bei einem Gehalt von etwa 0,005 g $H_2\Theta_2$ im Liter

(Nr. 8.) nach 48 Stunden sich weniger als $^3/_4$ der ganzen Menge Wasserstoffhyperoxyd zersetzt haben.

Den Versuchen Vernon Harcourt's (l. c.) zufolge wird man die Zersetzung allerdings durch Vermehrung des Jodwasserstoffs einigermaassen beschleunigen können, allein langsam vollziehen wird sie sich in weniger concentrirten Lösungen doch. Berücksichtigt man dazu noch, dass bei längerem Stehen einer jodwasserstoffhaltigen Flüssigkeit an der Luft sich nothwendigerweise unter dem Einfluss des Sauerstoffs der letzteren Jod ausscheiden muss, und dass es erforderlich ist zur Vermeidung dieser Fehlerquelle den Apparat zu compliciren, so kommt man zu dem Resultat, dass die quantitative Bestimmung des Wasserstoffhyperoxyds auf diesem (jodometrischen) Wege, was sowohl die Genauigkeit als auch die Bequemlichkeit bei der Ausführung betrifft, der maassanalytischen Bestimmung vermittelst Chamäleons bei Weitem nachsteht.

b) Versuche, in denen sich die Zersetzung bei höherer Temperatur vollzog. Acidimetrische Bestimmung.

Houzeau, welcher die quantitative Bestimmung des Wasserstoffhyperoxydes auf diesem Wege vorgeschlagen hat, ist uns den Beweis, dass nach seiner Methode die absoluten Mengen des Hyperoxyds richtig gefunden werden, vollständig schuldig geblieben.

Ich habe daher zur Prüfung des Verfahrens einige Versuche angestellt und mich dabei auf Lösungen beschränkt, welche sehr verdünnt waren, weil eben für solche die Exactheit der Methode in Frage stand. Verfahren bin ich dabei im Wesentlichen so, wie es Houzeau vorschreibt.

Die titrirten Lösungen waren bei mir $^1/_{100}$-normal, d. i. enthielten in 1 *cc* 0,00049 *g* H_2SO_4, resp. 0,00056 *g* KOH. Die Lösungen Houzeau's enthielten in demselben Volum 0,001225 *g* H_2SO_4, resp. 0,000259 *g* KOH.

Ein bestimmtes Volum einer Lösung von Wasserstoffhyperoxyd, deren Gehalt an freier Säure (durch $^1/_{100}$-Normalkali) und an H_2O_2 (durch Chamäleon) genau festgestellt war, wurde so verdünnt, dass eine Lösung resultirte, welche in 1 *cc* 0,00017 *g* H_2O_2 enthielt. Diese Lösung war also gleichfalls $^1/_{100}$-normal; denn 1 *cc* derselben entsprach 1 *cc* sowohl der $^1/_{100}$-Normalschwefelsäure als des $^1/_{100}$-Normalkali. In

jedem Cubikcentimeter dieser Lösung war soviel freier Säure, als von 0,015 *cc* des $^1/_{100}$-Normalkali gesättigt wurde.

Ferner wurde eine Jodkaliumlösung bereitet welche $^1/_{10}$-normal war, d. i. in 1 *cc* 0,0166 *g* KJ enthielt (Houzeau nimmt in 1 *cc* 0,030 *g* KJ).

Zunächst wurden in einen Messkolben von 300 *cc* Inhalt m *cc* (siehe Tabelle B.) der $^1/_{100}$-Normallösung von Wasserstoffhyperoxyd gebracht, dazu wurden 2 m *cc* der $^1/_{100}$-Normalschwefelsäure gefügt, dann so viel Wasser zugegeben, dass nach dem zuletzt*) erfolgenden Zusatz von $^4/_{10}$ m *cc* der $^1/_{10}$-Normallösung von Jodkalium ein Flüssigkeitsvolum von genau 300 *cc* resultirte.

Auf diese Weise war — abgesehen von der in der Wasserstoffhyperoxydlösung schon vorhandenen freien Säure, welche m. 0,015 *cc* $^1/_{100}$ Normalkali entsprach — doppelt soviel Schwefelsäure und viermal so viel Jodkalium zugefügt, als die Theorie erforderte.

Die Mischungen wurden dann zum Kochen erwärmt, welches 25 Minuten unterhalten wurde*). Schliesslich wurde vermittelst der $^1/_{100}$ Normalkalilösung die der Zersetzung entgangene Säure titrirt.

Auf diese Weise wurden 8 Gemische behandelt, deren Verhältnisse in Tabelle B angegeben sind.

Ausserdem wurden 300 *cc* desselben destillirten Wassers, mit welchem sämmtliche zu diesen Versuchen gebrauchten Lösungen bereitet waren, gleichfalls 25 Minuten lang gekocht und dann 10 *cc* einer verdünnten Lackmustinctur zugesetzt, welche ebenfalls kurz vorher einige Zeit durchgekocht war. Genau dasselbe Volum der letzteren wurde auch in den einzelnen Versuchen beim Titriren der unzersetzt gebliebenen Säure angewandt und erst nach Vertreibung des Jods (durch das Kochen) zugesetzt. Die Säure wurde dann als gesättigt betrachtet, wenn die

---

*) Es ist hier genau die Reihenfolge der Operationen beobachtet, welche Houzeau vorschreibt. — Bei dieser Gelegenheit weise ich auf eine Angabe Meissner's (Untersuchungen über den Sauerstoff, 1863 S. 82) hin, nach welcher, wenn man erst die Wasserstoffhyperoxydlösung ansäuert und dann neutrale Jodkaliumlösung zufügt, weniger Jod ausgeschieden werden soll, als wenn man zu neutralem Wasserstoffhyperoxyd eine vorher angesäuerte Lösung von Jodkalium zufügt.

*) Um die vom ausgeschiedenen Jod gelb gefärbte Flüssigkeit farblos zu erhalten, war ein 15—20 Minuten langes Kochen genügend.

Flüssigkeit eine Färbung angenommen hatte, welche mit derjenigen des Gemisches von reinem Wasser und Lackmus übereinstimmte*).

Endlich schien es mir nöthig, noch eine Reihe von anderen Controlversuchen zu machen. Zu allen Lösungen und Mischungen war nämlich bei den eigentlichen Versuchen destillirtes Wasser genommen, welches längere Zeit an der Luft gestanden hatte und als mit den atmosphärischen Gasen gesättigt zu betrachten war. Dies geschah absichtlich, weil man es bei der quantitativen Bestimmung des Wasserstoffhyperoxyds immer mit Lösungen zu thun hat, welche ebenfalls die Bestandtheile der Luft gelöst enthalten, welche man aber weder durch Kochen noch Durchleiten eines indifferenten Gases **) davon befreien kann, ohne auch einen grossen Theil des Hyperoxyds zu entfernen. Wenn nun aber eine Flüssigkeit Sauerstoff enthält, so ist zu erwarten, dass derselbe zersetzend auf Jodwasserstoff***) wirken wird, in Folge wovon ein Theil der Säure verschwinden muss — ein Umstand, der offenbar zu grossen Irrthümern bei der quantitativen Bestimmung des Wasserstoffhyperoxyds Veranlassung geben kann, wenn letzteres nur in geringen Mengen vorhanden ist.

Um festzustellen, in wie weit die Gegenwart dieses Sauerstoffs die Genauigkeit der Methode beeinträchtigt, wurden 5 Versuche gemacht, welche bezüglich der Concentration der Lösungen mit den Nummern 1, 2, 4, 6 und 8 der eigentlichen Versuche correspondirten. Es wurden in ihnen also genau dieselben Volume $^1/_{100}$ Normalschwefelsäure und $^1/_{10}$ Normallösung von Jodkalium, jedoch ohne Zusatz von Wasserstoffhyperoxyd, auf 300 *cc* gebracht, und zwar mit demselben destillirten Wasser, von welchem auch zu den eigentlichen Versuchen genommen war. Die Gemische wurden genau so, wie die hyperoxydhaltigen, gekocht und titrirt. Die Anzahl der *cc* des $^1/_{100}$ Normalkalis, welche bei diesen Controlbestimmungen verbraucht wurden, sind in der Tabelle B unter μ_1 angegeben.

Bezeichnet μ die Anzahl der *cc* des $^1/_{100}$ Normalkalis, welche zur Sättigung der bei den eigentlichen Versuchen unzersetzt gebliebenen

*) Meine Lackmustinctur war bereitet nach Mohr (Titrirmethode, 4. Aufl. 1874, S. 745).

) Vgl. Gernez, Compt. rend. **63, 883, oder Ztschr. f. Chem. [2] **2**, 717.

***) Vgl. Baumert, Pogg. Ann. **99**, 92. - Payen, Compt. rend. **62**, 254. — Joh. Lehmann, Arch. Pharm. [3] **2**, 25, oder Chem. Centr. 1873, 152.

Säure erforderlich waren, so ist Z die Menge Wasserstoffhyperoxyd, welche sich mit Jodwasserstoff zersetzt hat:

$$Z = 0,00017 . [m . (2 + 0,015) - \mu] \text{ Gramm.}$$

Drückt aber Z_1 in Grammen diejenige Menge Wasserstoffhyperoxyd aus, welche dem in den Controlversuchen durch freien Sauerstoff zersetzten Jodwasserstoff äquivalent ist, so ist:

$$Z_1 = 0,00017 . [2 m - \mu_1] \text{ Gramm.}$$

Die Resultate, sowohl der eigentlichen als auch der Controlversuche, sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle B.

Nr.	m	μ	Menge des $H_2\Theta_2$ in 300 *cc* des Gemisches.		Z—A	μ_1	Z_1
			Angewandt. A	Gefunden. Z			
	cc	*cc*	*g*	*g*	*g*	*cc*	*g*
1	0,3	0,46	0,000051	0,000025	−0,000026	0,45	0,000026
2	0,6	0,61	0,000102	0,000102	+0,000000	0,73	0,000080
3	1,0	1,07	0,000170	0,000161	−0,000009	—	—
4	3,0	2,25	0,000510	0,000645	+0,000135	5,04	0,000163
5	6,0	5,58	0,001020	0,001107	+0,000087	—	—
6	10,0	9,03	0,001700	0,001890	+0,000190	18,40	0,000272
7	30,0	30,09	0,005100	0,005161	+0,000061	—	—
8	60,0	60,10	0,010200	0,010336	+0,000136	119,44	0,000095

Richtet man zunächst seine Aufmerksamkeit auf die bei den Controlversuchen erhaltenen Zahlen (s. Tab. B unter Z_1), so zeigt sich, dass die Grösse der durch die Gegenwart von Sauerstoff im Wasser (oder vielleicht auch noch durch andere Umstände) bedingten Fehler eine ziemlich schwankende ist, dass sie sich aber bis fast zu 0,3 *mg* in 300 *cc* (also etwa 1 *mg* im Liter) erstrecken kann. Daraus ergibt sich von selbst, dass die jodo-acidimetrische Methode Houzeau's vollständig unbrauchbar ist, wenn man es mit Flüssigkeiten zu thun hat, welche weniger als 1 Milliontel Wasserstoffhyperoxyd enthalten, wie z. B. Regen, Schnee und andere atmosphärische Niederschläge.

Zu demselben Schluss führt auch noch folgende Betrachtung. Gesetzt, man habe ein Wasser, z. B. Regen, dessen Temperatur = 20° C. ist, und welches 1 Milliontel, d. i. 0,001 *g* $H_2\Theta_2$ im Liter enthält. Der Sauerstoff des Hyperoxyds, welcher die Zersetzung des Jodwasserstoffs

bewirkt, nähme bei 0^0 und 760 *mm* Druck ein Volum von 0,329 *cc* ein. Ein Liter desselben Wassers, bei 20^0 mit Luft gesättigt, enthält aber $1000 \times 0{,}02838 \times 0{,}2094 = 5{,}943$ *cc* Sauerstoff in freiem Zustande. Es kann also durch diesen freien Sauerstoff ungefähr 18 mal mehr Jodwasserstoff zersetzt werden, als durch das vorhandene Wasserstoffhyperoxyd. Wenn nun auch nur ein kleiner Theil des freien Sauerstoffs an der Wirkung auf Jodwasserstoff theilnimmt, so ist doch offenbar, dass bei dem in Rede stehenden Verdünnungsgrade die Methode Houzeau's keine genauen Bestimmungen zulassen kann.

Ueberdies zeigt sich, dass die in den drei ersten Versuchen (also bei sehr verdünnten Lösungen) gefundenen Mengen Hyperoxyd entweder bedeutend geringer sind, als die angewandten, oder die letzteren höchstens erreichen, während man nach dem eben Gesagten das Gegentheil erwarten sollte. Daraus muss man schliessen, dass bei diesen bedeutenden Verdünnungen die Reaction sich nicht mehr vollständig vollzieht, wie dies ja auch von Schönbein (l. c.) bei Lösungen von gewöhnlicher Temperatur beobachtet ist, — ein weiterer Grund, weshalb die Methode hier nicht mehr anwendbar ist.

Bei grösseren Gehalten an Hyperoxyd (von Nr. 4 an) sind dagegen die gefundenen Mengen desselben im Allgemeinen etwas grösser als die angewandten, was sich eben durch den Einfluss des gelösten Sauerstoffs auf die in verhältnissmässig grösserer Menge vorhanden gewesene Jodwasserstoffsäure erklärt. Im Uebrigen übersteigen die Abweichungen nicht 1 Milliontel (0,001 *g* $H_2\Theta_2$ im Liter). Wenn man daher so bedeutende Mengen Hyperoxyd zu bestimmen hat, dass ein solcher Fehler nicht mehr in's Gewicht fällt, so wird die jodo-acidimetrische Methode Houzeau's mit Vortheil anzuwenden sein.

III. Bestimmung auf gasometrischem Wege.

Diese Methode der quantitativen Bestimmung des Wasserstoffhyperoxyds ist von Thenard*) auschliesslich angewandt. Derselbe brachte gewogene oder gemessene Mengen von wässrigen Lösungen des Hyperoxyds in graduirte Glasglocken über Quecksilber und bewirkte die Zersetzung desselben in Wasser und Sauerstoff entweder durch Hitze (vermittelst eines ringförmigen Kohlenöfchens aus Drahtgewebe, welches an der Glasglocke auf- und abbewegt wurde) oder durch schwarzes Mangan-

*) Thenard, Traité de chimie **1**, 209.

oxyd, welches in Wasser suspendirt eingeführt wurde. Bei Anwendung der letzteren Methode zur Zersetzung ist es erforderlich, dass die Lösung keine freie Säure enthalte; Thenard stumpfte sie durch etwas Kalilauge ab.

Nach völliger Zersetzung des Hyperoxyds erfolgte die Messung des entwickelten Sauerstoffgases.

Ausser den höheren Oxyden des Mangans können selbstverständlich auch andere »katalysirende« Substanzen zur Zersetzung des Hyperoxyds angewandt werden. So hat bereits Thenard*) 1819 die Anwendbarkeit des Blutfibrins zu diesem Zwecke nachgewiesen; später haben Assmuth**) und Al. Schmidt***) (ersterer auf Vorschlag des letzteren) sich direct des Blutes dazu bedient.

Thenard und, nach seinem Beispiel, Andere geben die Stärke einer Wasserstoffhyperoxydlösung durch die Anzahl (a) Volume Sauerstoff an, welche ein Volum derselben bei der Zersetzung des Hyperoxyds entwickelt. In den meisten Fällen ist es aber bequemer den Gehalt einer Lösung durch Procente auszudrücken, oder aber durch das Gewicht des Hyperoxyds, welches ein gewisses Volum der Lösung enthält.

Setzt man das specifische Gewicht des wasserfreien Wasserstoffhyperoxyds nach der Thenard'schen Bestimmung = 1,452 und nimmt man an, dass bei der Vermischung desselben mit Wasser weder eine Contraction noch eine Ausdehnung stattfindet, so ist das specifische Gewicht S einer Lösung, welche nach Thenard's Ausdruckweise a Volume Sauerstoff entwickelt:

$$S = \frac{a \cdot 0{,}452}{477{,}7} + 1,$$

in welcher Formel 477,7 die Volume Sauerstoff ausdrückt, welche 1 Volum des wasserfreien Hyperoxyds entwickelt.

---

*) Thenard, Ann. chim. phys. **11**, 86.

**) Joh. Assmuth, Ueber die Einwirkung des Wasserstoffhyperoxyds auf die physiologische Verbrennung, Dorpat 1864, 11.

***) Al. Schmidt, Hämatologische Studien. Dorpat, 1865, S. 107, sowie an vielen anderen Stellen. — Ausser dieser Schrift, in welcher das Verhalten der einzelnen Bestandtheile des Blutes zum Wasserstoffhyperoxyd sehr eingehend erörtert ist, möge man vergleichen: Schönbein, Chemische Berührungswirkungen, München 1856; Hiss; Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. **89**, 329; Liebig, Ann. Chem. Pharm. **153**, 155; Giannuzzi bei Gorup-Besanez, Physiologische Chemie, 2. Aufl. 1867, 125.

Die Procente P, welche eine solche Lösung enthält, ergeben sich aus der Gleichung:

$$P = \frac{145,2}{0,452 + \frac{477,7}{a}} \text{ Proc.}$$

Und die Gewichtsmenge Q in Grammen, welche 1 *cc* dieser Lösung enthält, ist:

$$Q = \frac{S \,.\, P}{100} \text{ Gramm} = a \,.\, 0,0030393 \text{ Gramm.}$$

Nach diesen Formeln sind die in folgender Tabelle C zusammengestellten Werthe berechnet.

Tabelle C.

a	S	P Procente	Q Gramme
1	1,0009	0,3	0,0030
2	1,0018	0,6	0,0060
3	1,0028	0,9	0,0090
4	1,0038	1,2	0,0121
5	1,0047	1,5	0,0151
10	1,0095	3,0	0,0304
15	1,0142	4,5	0,0456
20	1,0189	6,0	0,0608
25	1,0237	7,4	0,0760
30	1,0284	8,9	0,0912
40	1,0379	11,7	0,1216
50	1,0473	14,5	0,1520
60	1,0568	17,3	0,1824
70	1,0662	20,0	0,2128
80	1,0757	22,6	0,2432
90	1,0852	25,2	0,2729
100	1,0946	27,8	0,3040
200	1,1892	51,1	0,6077
300	1,2839	71,0	0,9121
400	1,3785	88,2	1,2165
477,7	1,4520	100,0	1,4520

Anstatt den Sauerstoff, welcher sich bei der »Katalyse« des Wasserstoffhyperoxyds entwickelt, zu messen, kann man ihn auch natürlich durch Wägung bestimmen. Auf diese Weise hat Brodie*) unter an-

*) Brodie, Phil. Trans. 1850; II, 779.

derem das Hyperoxyd quantitativ bestimmt. Die Zersetzung bewirkte er durch Platinschwarz und die Wägung führte er in einem Apparat aus, welcher den gewöhnlichen Kohlensäurebestimmungsapparaten ähnlich war.

Die Methoden der quantitativen Bestimmung des Wasserstoffhyperoxydes durch Messen oder Wägen des bei der Katalyse sich entwickelnden Sauerstoffs stehen in Bezug auf Genauigkeit und Bequemlichkeit bei der Ausführung der maassanalytischen Bestimmung mit Chamäleon sowie auch der jodo-acidimetrischen Methode Houzeau's nach.

IV. Bestimmung vermittelst Indigos.

J. Assmuth *) hat auch die von Schönbein **) entdeckte Beschleunigung der Entfärbung des Indigos durch Vermittlung einer geringen Menge Eisenvitriol zu einer approximativen Schätzung relativer Mengen von Wasserstoffhyperoxyd benutzt. Ob sich diese Reaction zu einer exacten Methode der quantitativen Bestimmung des Hyperoxyds verwenden lässt, scheint nicht näher untersucht zu sein.

H. Struve***) hat einen Versuch mitgetheilt über das Verhältniss der Mengen Wasserstoffhyperoxyd und Salpetersäure, welche ein und dieselbe Menge Indigocarmin entfärben, wenn beide oxydirenden Substanzen gemischt mit einem starken Ueberschuss concentrirter Schwefelsäure in der Wärme auf Indigolösung wirken. Aus den von Struve gegebenen Zahlen †) berechnet sich, dass 854 Theile Wasserstoffhyperoxyd ebensoviel Indigo entfärben wie 549 Theile Salpetersäure (darunter ist wohl Salpetersäureanhydrid zu verstehen).

Struve hat die Sache nicht weiter verfolgt. Es bleibt daher zweifelhaft, ob vermittelst des Indigos zuverlässige quantitative Bestimmungen des Wasserstoffhyperoxydes zu erzielen sind.

---

*) J. Assmuth, Ueber die Einwirkung des Wasserstoffhyperoxyds auf die physiolog. Verbrennung, S. 11.

) Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. **75, 79 und **79**, 69. — Nach Lenssen (Journ. f. prakt. Chem. **81**, 283) bleicht Wasserstoffhyperoxyd den Indigo in saurer Lösung nicht, in alkalischer aber sofort, ohne Zusatz eines „Erregers“.

***) H. Struve, diese Zeitschrift **11**, 28.

†) 20 *cc* einer Lösung, welche in 100 *cc* 0,000178 *g* $H_2\Theta_2$ enthielt, brauchten 0,5 *cc* einer Indigolösung, welche auf Kalisalpeter empirisch gestellt war (100 *cc* einer Salpeterlösung, welche 0,00549 *g* $N_2\Theta_5$ [oder $HN\Theta_3$?] enthielten, entfärbten 120 *cc* Indigo).

V. Colorimetrische Methode.

Keine der im Vorstehenden erwähnten Methoden eignet sich zur quantitativen Bestimmung des Wasserstoffhyperoxyds in den atmosphärischen Niederschlägen, welche nach meinen bisherigen Erfahrungen, wenigstens in der Umgegend von Moskau, höchst selten mehr als 1 *mg* H_2O_2 im Liter enthalten. Die Mehrzahl derselben ist nicht hinreichend scharf; die einzige Methode aber, welche noch annähernd genaue Bestimmungen zuliesse, nämlich die mit Chamäleon, ist nicht anwendbar wegen der Anwesenheit anderer Substanzen, welche das Permanganat gleichfalls reduciren.

Die colorimetrische Methode, deren ich mich bei der Bestimmung des Wasserstoffhyperoxyds in den atmosphärischen Niederschlägen bediene, gründet sich auf die Ausscheidung des Jods aus neutralem Jodkalium ohne Zusatz von Eisenvitriol oder eines sonstigen «Erregers».

Der zwischen Jodkalium und Wasserstoffhyperoxyd stattfindenden Reaction habe ich ein besonderes Studium gewidmet, dessen Ergebnisse an einem anderen Orte *) ausführlich mitgetheilt sind. Ich beschränke mich hier darauf anzugeben, dass wenn man zu einer völlig neutralen Lösung von reinem Wasserstoffhyperoxyd, welche 8 Hundertmilliontel oder 0,00008 *g* H_2O_2 im Liter enthält, reines Jodkalium und Stärkewasser zufügt, langsam eine schwache Färbung ins Violette eintritt, welche nach 5 bis 6 Stunden das Maximum ihrer Intensität erreicht. In verdünnteren Lösungen wird keine bemerkbare Färbung mehr erhalten.

In dem Maasse, als der Hyperoxydgehalt wächst, nimmt die Intensität der Färbung, welche auf Zusatz von Jodkaliumkleister entsteht, allmählich zu, jedoch nur bis zu einer gewissen Grenze, nämlich bis die Flüssigkeit nicht mehr als 1 Milliontel, d. i. 0,001 *g* H_2O_2 im Liter, enthält. Von da an ist in der Intensität der Färbungen kein Unterschied mehr mit Sicherheit zu erkennen; eine Flüssigkeit, welche etwa 1,2 *mg* im Liter enthält, zeigt mit Jodkaliumkleister dieselbe Tiefe der Färbung, wie eine solche, welche 1000 mal mehr enthält. **)

Hieraus ergeben sich die Grenzen, innerhalb welcher nach der colorimetrischen Methode quantitative Bestimmungen des Wasserstoff-

*) Siehe Schöne, Experimentaluntersuchungen über das Wasserstoffhyperoxyd; III. Abhd. in Liebig's Ann. d. Chem. **195**, 228.

**) Ueber den Grund vgl. die in der vorhergehenden Anmerkung citirte Abhandlung.

hyperoxyds ausgeführt werden können, nämlich zwischen 0,00008 und 0,001 *g* H_2O_2 im Liter. Zwischen diesen Grenzen aber liegen meistentheils gerade die Gehalte an Hyperoxyd in den atmosphärischen Niederschlägen. Selbstverständlich kann man auch höhere Gehalte bestimmen, wenn man die Flüssigkeit entsprechend verdünnt.

Zu dieser Methode sind folgende Materialien erforderlich:

1) Eine Jodkaliumlösung, welche in 1 *cc* 0,05 *g* KJ enthält. Sie wird jedesmal frisch bereitet.

2) Stärkewasser. — Die Art, wie dasselbe bereitet wird, ist von Wichtigkeit, wenn es sich darum handelt, zuverlässige Resultate bei der in Rede stehenden Bestimmung des Wasserstoffhyperoxyds zu erhalten. Ich nehme nicht mehr als 1 *g* bester Stärke in Stücken, übergiesse sie in einem Reagensglas mit 20 bis 25 *cc* dest. Wasser, schüttle einmal kräftig um, lasse ein bis zwei Minuten absitzen und giesse nur das suspendirt gebliebene ab, und zwar direct in 400 bis 500 *cc* Wasser, welches bis zum Kochen erhitzt ist; letzteres unterhalte ich darauf noch etwa eine Minute und lasse abkühlen. Die Aufbewahrung geschieht am besten in demselben Kolben, in welchem die Bereitung vorgenommen war; man verschliesst seine Halsöffnung nur lose, zum Schutz gegen den Staub, durch ein übergehängtes Bechergläschen. So bereitet und aufbewahrt behält das Stärkewasser seine Wirksamkeit länger als ein halbes Jahr, ohne dass es nöthig wäre, es, wie Mohr vorgeschlagen hat, mit Kochsalz oder Chlorzink zu sättigen. Es ist jedoch für den vorliegenden Zweck gut, es häufiger frisch zu bereiten, alle 10 bis 14 Tage, nämlich jedesmal wenn die Farbenscala (siehe weiterhin) neu hergestellt wird.

3) Eine Lösung vom reinsten Wasserstoffhyperoxyd. Es ist am sichersten dieselbe selbst zu bereiten.*) Zur Noth kann man sich auch des im Handel befindlichen Haarbleichwassers bedienen, muss jedoch die freie Säure desselben durch Baryt so weit abstumpfen, dass Lackmus nicht mehr geröthet, sondern nur eben violett gefärbt wird. Sie dient zur Herstellung der

4) Farbenscala. — Dieselbe wird bereitet wie folgt. Man bestimmt zunächst durch Titriren mit Chamäleon den Gehalt der ebengenannten Lösung von Wasserstoffhyperoxyd. Wegen der Zersetzbarkeit des letzteren ist diese Operation unmittelbar vor jeder Herstellung der

*) Liebig's Ann. d. Chem. **192**, 262.

Scala auf's Neue auszuführen. Durch geeignete Verdünnung dieser Lösung bereitet man sich nun eine Reihe von Flüssigkeiten, welche im Liter 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9 und 1 *mg* $H_2\Theta_2$ enthalten. Von den so bereiteten Lösungen bringt man je 25 *cc* in sorgfältig gereinigte Stöpselflaschen aus weissem Glase von 30 bis 40 *cc* Inhalt, fügt zu jeder 0,5 *cc* der Jodkaliumlösung (1) und ebensoviel des Stärkewassers, stöpselt zu, schüttelt um und lässt stehen. Nach 5 bis 6 Stunden haben sich die Färbungen vollständig entwickelt. Auf diese Weise erhält man 10 violettblau gefärbte Flüssigkeiten, deren Farbenintensitäten annähernd denjenigen der bekannten Schönbein'schen Ozonscala entsprechen.

Beim Aufbewahren in gut verschlossenen Flaschen und im Dunkeln bleiben die Färbungen, wenn ganz reine Materialien angewandt sind, 3 bis 4 Wochen fast unverändert. Ich habe es jedoch vorgezogen bei den Untersuchungen der atmosphärischen Niederschläge, welche ich in den Jahren 1874 und 1875 ausgeführt habe,*) alle 10 bis 14 Tage eine neue Farbenscala zu bereiten.**)

Das Verfahren, nach dieser Methode quantitative Bestimmungen auszuführen, besteht nun darin, dass man die zu untersuchende Flüssigkeit (Regen, Thau, geschmolzener Hagel, Schnee u. dgl.) zunächst filtrirt,***) dann 25 *cc* abmisst, dieselben in ein Stöpselglas von derselben Grösse und Form bringt, wie sie die Gläser der Farbenscala besitzen, dann dieselben Mengen der Jodkaliumlösung und des Stärkewassers zufügt, welche auch bei der Herstellung der Scala angewandt werden, und schliesslich nach Verlauf von 5 bis 6 Stunden durch Vergleich der

---

*) S. Ber. d. d. chem. Ges. **7**, 1693, sowie **11**, 482, 561, 874 und 1028.

**) Vielleicht gelingt es einen haltbaren Farbstoff aufzufinden, vermittelst dessen man Lösungen von derselben Farbe und denselben Intensitäten, wie die in oben beschriebener Weise bereiteten, herstellen könnte. Es wäre dies wünschenswerth für meteorologische Observatorien und Versuchsstationen, in welchen die regelmässige Bestimmung des Wasserstoffhyperoxyds in den atmosphärischen Niederschlägen nach dem in Rede stehenden Verfahren vorgenommen wird.

***) Das Filtriren ist durchaus erforderlich, weil die in den atmosphärischen Niederschlägen suspendirten Materien, namentlich die organischen, der Jodstärke eine mehr in's Violette spielende Farbe ertheilen, was den Vergleich mit der Scala erschwert; überdies wirkt das ausgeschiedene Jod auf diese organischen Substanzen, in Folge wovon ein blasserer Farbenton erzeugt werden kann, als dem wirklichen Gehalt an Wasserstoffhyperoxyd entspricht.

entstandenen Färbungen mit denjenigen der Farbenscala bestimmt, welchen Gehalt an Wasserstoffhyperoxyd das Untersuchungsobject besitzt.

Die Bestimmung der Farbenintensität ist so sicher, dass, wovon ich mich in zahlreichen Fällen überzeugt habe, die Angaben von drei bis vier verschiedenen Personen, welche keine Uebung in colorimetrischen Bestimmungen hatten, und von denen jede in Abwesenheit der andern befragt wurde, höchst selten um 0,05 *mg* (auf das Liter) differirten, und auch das nur, wenn im Liter mehr als 0,7 bis 0,8 *mg* $H_2\Theta_2$ waren. Bei Gehalten von 0,08 bis 0,40 *mg* $H_2\Theta_2$ im Liter erhält man so bequem unterscheidbare Farbennuancen, dass ein geübter Beobachter durch entsprechende Vermehrung der Scalennummern mit ziemlicher Genauigkeit noch Hundertel eines Milligrammes $H_2\Theta_2$ im Liter bestimmen kann.

Wenn durch die für das Wasserstoffhyperoxyd charakteristischen Reagentien (Jodkalium, Stärke und Eisenvitriol; Guajak und Malzauszug; Chromsäure und Aether; Eisenchlorid und Ferridcyankalium, alkalische Lösung von Bleioxyd, Bleiessig, Jodkalium, Stärke und Essigsäure (Struve) und andere) die Gegenwart dieser Verbindung einmal nachgewiesen ist, so können die zu untersuchenden Flüssigkeiten keine anderen Substanzen, welche aus Jodkalium Jod ausscheiden, enthalten, wie z. B. Chlor, Ozon, freie salpetrige Säure u. a., weil diese letzteren in wässriger Lösung sich sofort mit Wasserstoffhyperoxyd zersetzen. Es versteht sich von selbst, dass der quantitativen Bestimmung der qualitative Nachweis des Hyperoxyds vorausgehen muss; dazu kann man sich der eben genannten Reagentien bedienen.

Ich fasse die Schlüsse, welche sich aus dem Vorstehenden ergeben, im Folgenden zusammen.

1) Für sehr verdünnte Lösungen von Wasserstoffhyperoxyd, nämlich für solche, welche weniger als 1 *mg* H_2O_2 im Liter enthalten, ist die beste Methode der quantitativen Bestimmung des Hyperoxyds die colorimetrische mit Jodkalium und Stärkewasser. Ihre Anwendung beschränkt sich aber auf Gehalte von 0,08 bis 1 *mg* $H_2\Theta_2$ im Liter. Bestimmungen höherer Gehalte muss eine entsprechende Verdünnung vorangehen. Bei Gehalten von 0,08 bis 0,4 *gm* $H_2\Theta_2$ im Liter können Hundertel vom Milligramm nach dieser Methode noch annähernd genau festgestellt werden.

2) In Lösungen, welche keine reducirenden Substanzen enthalten, wird das Wasserstoffhyperoxyd am genauesten und bequemsten durch

Titriren mit Chamäleon bestimmt. Die Genauigkeit der Bestimmung hängt zunächst von der Genauigkeit ab, mit welcher der Titer der Maassflüssigkeit festgestellt werden kann. Der mögliche Fehler beträgt danach ein paar Zehntel Procent von der ganzen zu bestimmenden Menge Wasserstoffhyperoxyd. Was den Verdünnungsgrad betrifft, so können durch Chamäleon Milligramme $H_2 O_2$ im Liter noch völlig genau, Zehntel vom Milligramm noch annähernd genau bestimmt werden.

3) Nach der Bestimmung mit Chamäleon kann die jodo-acidimetrische Methode Houzeau's am meisten empfohlen werden. Nach ihr können Milligramme $H_2 O_2$ im Liter nur noch annähernd genau bestimmt werden.

4) Die gasometrische Methode Thenard's sowohl wie die jodometrische Methode Brodie's stehen den beiden vorhergehenden in Bezug auf Genauigkeit und Bequemlichkeit bei Weitem nach.

5) Ob Indigo zu exacten quantitativen Bestimmungen des Wasserstoffhyperoxyds brauchbar ist, bleibt unentschieden.

Petrowskoje Rasumowskoje bei Moskau, im November 1878.

Zur volumetrischen Bestimmung des freien Sauerstoffs in Gasgemischen mittelst Phosphors.

Von

Dr. Otto Lindemann.

(Hierzu Fig. 2 u. 3 auf Taf. II.)

Während man bei der Leitung der Schwefelsäurefabrikation zur Bestimmung der schwefligen Säure eine in jeder Beziehung die praktischen Bedürfnisse deckende analytische Methode (Reich) besitzt, fehlt es bisher trotz vielfacher Bemühungen an einer ähnlichen für den in den Kammergasen enthaltenen Sauerstoff. Im Nachfolgenden gebe ich die Beschreibung eines Apparates, welcher bereits seit einem halben Jahre in den Schwefelsäurefabriken zu Oker zu gedachtem Zweck fast täglich in Anwendung ist und sich von den bis jetzt gebräuchlichen dadurch unterscheidet, dass er ohne jede Aenderung eine fast unbegrenzte Zahl von hinreichend genauen Sauerstoffbestimmungen auszu-

führen gestattet und dass das Absorptionsmittel durch die Handhabung wirkungsfähig erhalten bleibt. Dies wird erreicht durch die Anwendung dünner, unter Wasser befindlicher Phosphorstangen, mit welchen der nach dem Princip Orsat's construirte Apparat beschickt wird. Das Arbeiten nach der Methode von P. Hart *), sowie zahlreiche Versuche lehrten mich, dass der Phosphor nicht nur, wie seit langer Zeit bekannt, in trocknem Zustande ein ausgezeichnetes Absorptionsmittel für freien Sauerstoff ist, sondern dass derselbe auch in nassem Zustande selbst in sauerstoffarmen Gasgemischen sofort zu wirken beginnt und dass die Absorption in sauerstoffreicheren Gasen in längstens drei Minuten beendigt ist. Da die Oxydationsproducte des Phosphors in Wasser löslich sind, so ist hierin die Bedingung für die Erneuerung des Wirkungswerthes gegeben. Etwa ungelöst bleibende ganz kleine Mengen dieser Oxydationsproducte üben wegen ihrer geringen Tension auf das spätere Volum des sauerstofffreien Gases und somit auf das Resultat keinen nachtheiligen Einfluss aus.

Der Apparat besteht, wie Fig. 2 zeigt, aus einer mit Glashahn versehenen Pipette A von etwa 150—200 *cc* Inhalt und einer gewöhnlichen, in $^1/_{10}$ *cc* getheilten 50 *cc*-Bürette B. Beide sind durch zwei rechtwinklig gebogene, möglichst kurzschenklige Glasröhren von kaum 1 *mm* lichter Weite (Capillarröhren), zwischen welchen ein T-Rohr eingeschaltet ist, mittelst Gummischlauches luftdicht mit einander verbunden. In die Schenkel des T-Rohres, welche nicht gut aus sehr engen Glasröhren verfertigt werden können, sind Glasstäbe von entsprechender Stärke und Länge hineingeschoben, so dass der Raum vom Nullpunkte der Bürette bis zu der im oberen Theile der Pipette befindlichen Marke m nur verschwindend klein ist und dreist vernachlässigt werden kann. Die Bürette, welche von einem passenden Stativ getragen wird, ist etwa $1^1/_2$ bis 2 *cm* über dem Nullpunkte abgesprengt. Dieser Raum wird ausgefüllt von einem gut schliessenden Gummistopfen, welcher mit dem einen Schenkel des Knierohres genau bis zum Nullpunkte in die Bürette hineinreicht. Die Ausflussspitze der Bürette steht durch einen mit Quetschhahn versehenen, nicht zu kurzen Gummischlauch in Verbindung mit einem am Boden tubulirten Glascylinder C. Letzterer enthält reines Wasser und dient zum Füllen der Bürette auf die bekannte Weise. Die Pipette A, deren verlängertes Ausflussrohr

*) Diese Zeitschrift 8, 482.

durch einen Gummistopfen hindurch bis auf den Boden einer etwa zu $^2/_3$ mit Wasser gefüllten Woulfe'schen Flasche reicht, ist vollständig angefüllt mit dünnen Phosphorstangen und Wasser. Erstere reichen sogar vereinzelt bis in den oberen verjüngten Röhrenansatz der Pipette hinauf, während das Niveau des Wassers durch die etwas tiefer angebrachte Marke m vorgezeichnet ist. Die zweite Oeffnung der Woulfe'schen Flasche bleibt entweder ganz offen, oder man verschliesst sie auch wohl mit einem durchlöcherten Stopfen, in welchem sich eine kurze, beiderseits offene Glasröhre befindet.

Zur Herstellung der dünnen Phosphorstangen, welche in dieser Form jedenfalls sehr geeignet sind, dem zu untersuchenden Gasvolum möglichst viel Berührungsfläche zu bieten, schmilzt man Phosphor unter Wasser in einem langen Probirrohr, taucht eine mindestens doppelt so lange Glasröhre von dem gewünschten Durchmesser hinein, schliesst selbige am oberen Ende fest mit dem Finger und bringt den darin befindlichen flüssigen Phosphor augenblicklich zur Abkühlung in kaltes Wasser. Den Finger lüftet man erst dann, nachdem der Phosphor in der Röhre völlig erstarrt ist, worauf die Phosphorstange von selbst der Röhre entgleitet. Auf diese Weise gelingt es leicht — allerdings nur unter Beobachtung der äussersten Vorsichtsmaassregeln — eine hinreichende Menge solcher Phosphorstangen zu erhalten, die, wenn sie einmal zur Füllung der Pipette verwandt worden sind, sehr lange Zeit hindurch ihren Zweck erfüllen.

Beim Gebrauch dieses Apparates hat man zunächst darauf zu achten, dass die Phosphorpipette genau bis zur Marke m mit Wasser gefüllt und der Glashahn g geschlossen ist, was überhaupt stets, zumal wenn die Verbindung mit der Bürette einmal unterbrochen werden sollte, der Fall sein muss. Alsdann öffnet man den Schraubenquetschhahn e, welcher, an einem kurzen, möglichst engen Gummirohr befindlich, den Verschluss des T-Rohres und somit auch der Bürette bildet, und füllt durch Emporheben des Cylinders C bei geöffnetem Quetschhahn f die Bürette bis zum Nullpunkte mit Wasser.

Ist der Apparat auf diese Weise vorbereitet, so schreitet man zum Abmessen eines bestimmten Volums (50 *cc*) des zu untersuchenden, zweckmässig in einem Gasometer oder Aspirator befindlichen Gases, wobei es vor Allem darauf ankommt, das Gas in unverändertem Zustande, insbesondere auch frei von Luft zu erhalten. Dies geschieht, indem man dasselbe zunächst kurze Zeit durch den die Leitung ver-

mittelnden Gummischlauch, dessen äusseres Ende mit einem kurzen Glasröhrchen versehen ist, aus dem Gasometer ausströmen lässt, bis man überzeugt zu sein glaubt, dass alle Luft entfernt ist. Erst jetzt wird bei geöffnetem Gasometerhahn die Verbindung mit dem T-Rohr hergestellt und durch Senken des Cylinders C und Oeffnen des Quetschhahnes f die Bürette mit 50 *cc* Gas gefüllt. Man schliesst hierauf sämmtliche Hähne wieder, unterbricht die Verbindung mit dem Gasometer und überzeugt sich durch momentanes Oeffnen des Quetschhahnes f, ob das in der Bürette befindliche Volum Gas auch dem äusseren Luftdruck das Gleichgewicht hält. Letzteres wird niemals der Fall sein, wenn die Zuleitung wie gewöhnlich aus dem Gasometer unter höherem Druck erfolgt ist, sondern das Gas wird einen um mehrere Cubikcentimeter grösseren Raum einnehmen. Um dieses Plus an Gas aus der Bürette wieder zu entfernen, ohne jedoch befürchten zu müssen, dass Luft von aussen hinzutrete, verfährt man zweckmässig in der Weise, dass man mit dem Gummischlauch des Schraubenquetschhahnes e eine Capillarröhre von ungefähr gleicher Länge wie die Bürette verbindet und diese in ein untergestelltes Becherglas mit Wasser münden lässt. Den Cylinder C stellt man so, dass die Oberfläche des Wassers mit dem unteren Theilstrich der Bürette in gleicher Höhe sich befindet. Oeffnet man nun zuerst den Quetschhahn f ganz und darauf vorsichtig den Schraubenquetschhahn e, so gelingt es leicht, eventuell unter zeitweisem Heben des Cylinders C, so lange Gas austreten zu lassen, bis das zurückbleibende Volum genau den Raum von 50 *cc* unter gewöhnlichem Druck einnimmt.

Dieses Volum Gas wird alsdann mit dem Phosphor in Berührung gebracht, wobei der Glashahn g geöffnet und das Wasser in der Bürette bis zum Nullpunkte emporgedrückt werden muss. Die Oxydation des Phosphors beginnt, wie schon oben bemerkt, selbst bei sauerstoffarmen Gasgemischen augenblicklich und gibt sich durch die bekannten Nebel, welche sämmtliche blosgelegten Phosphorstangen umgeben, zu erkennen. Sobald die Nebelbildung aufgehört hat und der Wasserstand in der Pipette nicht mehr zunimmt, zieht man das sauerstofffreie Gas, dem unbeschadet der Genauigkeit noch geringe Mengen von phosphoriger Säure beigemengt sein können, in die Bürette zurück, wobei der ursprüngliche Wasserstand in der Phosphorpipette genau eingehalten werden muss. Nachdem dann der Glashahn g geschlossen und die Pipette somit wieder für einen neuen Versuch vorbereitet ist, stellt man zur Regu-

lirung der Druckverhältnisse die Communication der Bürette mit dem Cylinder wieder her, bringt das Flüssigkeitsniveau in gleiche Höhe und liest den Wasserstand in der Bürette ab. Die halben Cubikcentimeter des in der Bürette befindlichen Wassers entsprechen den Volum-Procenten des Gases an freiem Sauerstoff.

Zahlreiche, mit Hülfe dieses Apparats und atmosphärischer Luft hintereinander ausgeführte Versuche lieferten stets übereinstimmende Resultate; die Volumverminderung betrug constant 10,5 *cc* entsprechend 21 Volum-Procenten Sauerstoff. Ebenso wurden bei der Prüfung der Kammergase, welche vor ihrem Eintritt in den Gay-Lussac-Thurm mittelst Aspirators der Röhrenleitung entnommen waren und zur Entfernung von salpetriger Säure zuvor einen Absorptionscylinder mit concentrirter Schwefelsäure passirt hatten, Zahlen erhalten, von deren Zuverlässigkeit ich mich durch öftere Wiederholung der Versuche sowohl mit diesem Apparate, als auch mit der Winkler'schen Gasbürette und einer frisch bereiteten alkalischen Lösung von Pyrogallussäure überzeugt hatte.

Um dem Apparate, welcher nach jedesmaligem Gebrauche zweckmässig vor Licht geschützt aufzubewahren ist, für Betriebszwecke eine stabilere Form zu geben, dürfte es sich vielleicht empfehlen, an Stelle der Pipette A einen weniger leicht zerbrechlichen Trockencylinder (siehe Fig. 3 auf Taf. II) anzuwenden, dessen oberer Theil entweder mit Phosphorstangen oder auch mit kleinen Phosphorstücken gefüllt und dessen untere Tubulatur durch Glashahn und Gummischlauch mit einer am Boden tubulirten Flasche in Verbindung gebracht ist. Ausserdem würde, wenn der Rauminhalt des mit Phosphor gefüllten Cylinders es gestattet, eine 100 *cc* fassende Bürette von der aus Fig. 3 ersichtlichen Form gewiss vorzuziehen sein.

Oker, im November 1878.

Eine neue Methode der maassanalytischen Zinkbestimmung.

Von

C. Mann.

Das Zink wird bekanntlich bei dem gewöhnlichen Gange seiner analytischen Bestimmung, nachdem eine Trennung von anderen Stoffen vorausgegangen, vorerst in eine essigsaure oder ammoniakalische Lösung

gebracht, aus welcher dasselbe nach Abscheidung eines gleichzeitig vorhandenen Mangangehaltes schliesslich auf gewichts- oder maassanalytischem Wege ermittelt wird.

Ein volumetrisches Verfahren, nach welchem man das Zink aus solchen Lösungen mit einer ganz besonderen Genauigkeit und in sehr kurzer Zeit bestimmen kann, dürfte nach meinen Beobachtungen das nachstehende sein.

Dasselbe beruht auf der leichten Umsetzung von hydratischem Schwefelzink und feuchtem Chlorsilber zu Schwefelsilber und neutralem Chlorzink, und Ermittelung des Zinkes aus dessen aequivalentem Chlorgehalte.

Zur Bestimmung des Chlors in neutralen Salzen bei Vorhandensein freier Schwefel- oder Salpetersäure ist nun das Volhard'sche Silbertitrirverfahren ganz vorzüglich geeignet, da dasselbe insbesondere auch Geltung bei den Chloriden solcher Metalle hat, deren Rhodanverbindungen in Wasser und verdünnten Säuren löslich sind und deren sonstige Eigenschaften die Endreaction der Probe nicht verdecken oder zerstören.

Zu den anderen Metallen, deren in verdünnten Säuren unlösliche Sulphurete sich in gleicher Weise in Chlormetalle überführen und titriren lassen, gehört auch das Cadmium; doch benöthigt das Schwefelcadmium, wohl seiner grösseren Dichte wegen, eine weit längere Behandlung mit Chlorsilber um vollständig zersetzt zu werden.

Man leitet in die essigsaure Lösung Schwefelwasserstoffgas ein und treibt den Ueberschuss desselben durch tumultuarisches Kochen zum grössten Theile aus, wodurch das Schwefelzink gleichzeitig viel dichter wird und sich nachher besser absetzt. Das Sulphuret ist selbst in kochender verdünnter Essigsäure bei Anwesenheit essig- und salpetersaurer Salze fast unlöslich.

Um den Niederschlag von den letzten Spuren freien Schwefelwasserstoffgases, sowie von dem grössten Theile der Salze und der freien Säure zu befreien, und um nachher die Chloridlösung auf ein möglichst geringes Volumen zu bringen, wird das Schwefelzink aus einem hohen, schmalen Becherglase heiss decantirt und dann filtrirt. Im Filtrate ist alles Mangan gelöst, auf dem Filter befindet sich das nicht völlig ausgewaschene Schwefelzink. Obwohl es durch längere Digestion vollkommen gelingt alles Gas auszutreiben, so dass selbst ein über die kochende Flüssigkeit gehaltenes Bleipapier keine Bräunung erleidet, so



genügt es erfahrungsmässig, wenn man das Kochen nur soweit fortsetzt, bis Bleipapier von einem durchfiltrirten Tropfen der Lösung nicht mehr verändert wird. Das Schwefelzink wird nun sammt Filter in ein kleines Becherglas geworfen, etwa 30—50 *cc* heisses Wasser zugegossen und mit einem Glasstabe tüchtig umgerührt. Man setzt dann gut ausgesüsstes feuchtes Chlorsilber (das man in grösserer Menge unter Wasser und vor Licht geschützt aufbewahren kann) im Ueberschuss zu und kocht, bis die über dem Rückstand stehende Flüssigkeit klar geworden, da die vollständige Zersetzung des Schwefelzinks erst bei einer dem Siedepunkte des Wassers nahen Temperatur erfolgt. Zuletzt sind der siedenden Flüssigkeit noch etwa 5—6 Tropfen verdünnte Schwefelsäure (1 : 6) zuzusetzen. Die vollständige Umwandlung in Zinkchlorid ist so in einigen Minuten erfolgt.

Durch Abfiltriren und Auswaschen des Rückstandes mit kaltem Wasser ist die Zinklösung zum Titriren fertig hergestellt.

Es wurde eine Silberlösung bereitet, welche 0,0332 *g* Silber in 1 *cc* enthielt, entsprechend 0,01 *g* Zink, und eine Rhodanammoniumlösung, von welcher 3,0 *cc* 1 *cc* Silberlösung gleichkamen. Als Indicator wurde eine concentrirte Lösung von salpetersaurem Eisenoxyd oder Eisenammonalaun benützt.

Die Genauigkeit dieser Zinkbestimmungsmethode sei durch nachfolgende Ziffern ersichtlich gemacht:

0,225 *g* chemisch reines Zink wurden in Salpetersäure gelöst, mit essigsaurem Ammon versetzt und Schwefelwasserstoff eingeleitet u. s. w. Die schliesslich erhaltene, mit Salpetersäure angesäuerte Chloridlösung wurde mit 27,4 *cc* Silberlösung im Ueberschuss versetzt und mit 14,8 *cc* Rhodansalzlösung bis zur schwachen Färbung zurücktitrirt. Diese entsprechen $\frac{14,8}{3,0} = 4,93$ *cc* Silberlösung, daher wurden 27,40 — 4,93 = 22,47 *cc* Silberlösung verbraucht, und somit 0,2247 statt 0,2250 *g* Zink gefunden. Jene 0,225 *g* waren in 215 *cc* Lösung und benöthigte die Zinkbestimmung von dem Momente des Schwefelwasserstoffeinleitens bis zum Fertigtitriren ein und eine halbe Stunde.

1,041 *g* krystallisirter Zinkvitriol gaben 0,2296 statt 0,2358 *g* Zink, und bei 0,541 *g* desselben Salzes wurden 0,1218 statt 0,1225 *g* Zink gefunden.

0,504 *g* oxalsaures Zinkoxyd (2 ZnO, C_4O_6 + 4 aq) wurden bei 100° C. getrocknet, durch Chamäleonlösung neben Salpetersäure bei

Siedehitze zersetzt, dann mit Ammon neutralisirt und mit Essigsäure stark angesäuert. In diese Lösung wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet u. s. w. Gefunden wurden 0,1738 statt 0,1734 *g* Zink. — In 0,705 *g* desselben Salzes und bei gleicher Behandlung wurden 0,2423 statt 0,2426 *g* Zink gefunden.

1 *g* feingepulverte Zinkblende wurde in Salpetersäure gelöst, Blei, Kupfer und Cadmium durch Schwefelwasserstoff gefällt, Eisen und zum Theile Thonerde durch Ammon entfernt, die geringen Mengen der Oxydhydrate dieser Metalle nochmals gelöst und wieder mit Ammon niedergeschlagen. Die vereinigten Filtrate der Zinkmanganlösung wurden essigsauer gemacht, Schwefelwasserstoff eingeleitet u. s. w. Die Zinkchloridlösung mit 44,6 *cc* Silberlösung im Ueberschuss versetzt und mit 10,3 *cc* Rhodanammoniumlösung rücktitrirt; $\frac{10,3}{3,0} = 3,43$ *cc* Silberlösung 4,60 — 3,43 = 41,17 *cc* Silberlösung ergab 0,4117 *g* oder 41,17 % Zink.

Bei 0,5 *g* derselben zur Probe genommenen Blende wurpen 22,0 *cc* Silberlösung und 4,2 *cc* Rhodanammoniumlösung gebraucht, welche Daten einem Gehalte von 41,20 % Zink entsprechen.

Silberhütte Pribram (Böhmen) im November 1878.

Kritik der älteren Bunsen'schen Methode zur Trennung des Arseniks von Antimon.

Von

L. F. Nilson.

Vor zwanzig Jahren erfand Bunsen eine neue Methode zur Tre-u nung des Arseniks von Antimon. Dieselbe ist im folgenden wörtlichen Citat aus seiner Abhandlung*) näher angegeben: «Zur Trennung des Arseniks vom Antimon kann man ein eigenthümliches Verhalten benutzen, welches die Schwefelverbindungen dieser Metalle gegen saures schwefligsaures Kali zeigen. Digerirt man nämlich frisch gefälltes Schwefelarsenik mit schwefliger Säure und diesem Salz, so wird der Niederschlag gelöst. Steigert man die Erhitzung bis zum Kochen, so trübt sich die Flüssigkeit von ausgeschiedenem Schwefel, der bei längerem Kochen zum

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. **106**, 8 (1858).

grösseren Theil wieder verschwindet. Die Flüssigkeit enthält nach Verjagung der schwefligen Säure arsenigsaures und dithionigsaures Kali. Diese Zersetzung geht, abgesehen von den secundären, gleichzeitig auftretenden Reactionen, nach folgendem Schema vor sich:

$$2\,As\,S_3 + 8\,(KO, 2\,SO_2) = 2\,(KO, As\,O_3) + 6\,(KO, S_2\,O_2) + S_3 + 7\,SO_2.$$

Schwefelantimon und Schwefelzinn zeigen diese Reaction nicht. Beide können daher auf die einfachste Weise dadurch vom Schwefelarsenik getrennt werden, dass man ihre Lösung in Schwefelkalium mit einem grossen Ueberschuss einer Lösung von schwefliger Säure in Wasser fällt, die Flüssigkeit einige Zeit im Wasserbade mit dem Niederschlage digerirt und dann so lange kocht, bis ungefähr zwei Drittel des Wassers und alle schweflige Säure verjagt ist. Das zurückbleibende Schwefelantimon ist arsenikfrei, während die abfiltrirte Flüssigkeit alles Arsenik als arsenige Säure enthält und unmittelbar durch Schwefelwasserstoff gefällt werden kann.»

Bei einer Mineralanalyse wünschte ich im vorigen Jahre eine geringe Menge Arsenik von viel Antimon nach dieser Methode abzuscheiden, erhielt aber aus der Lösung, welche nur Arsenik enthalten sollte, einen Niederschlag, der hauptsächlich aus Schwefelantimon bestand. Da dies auch der Fall blieb, nachdem die Operation wiederholt wurde, so sah ich mich veranlasst, die Schärfe und Genauigkeit dieses Verfahrens näher zu prüfen. Als Resultat dieser Prüfung konnte ich folgende Thatsachen *) anführen:

1. Schwefelantimon wird von einer kochenden Kaliumbisulfitlösung und schwefliger Säure nicht unangegriffen gelassen; in zwei Versuchen [III u. IV], worin 0,251 und 0,2515 *g* $Sb_2\,S_3$ mit Kaliumbisulfit aus 6 *g* Kalihydrat und 400 *cc* gesättigter schwefliger Säure behandelt wurden, lösten sich nämlich 23,80—23,94 % davon.

2. Eine Lösung, die durch Behandlung von 0,4605 und 0,5065 *g* $Sb_2\,S_3$ mit Kaliumsulfhydrat aus ungefähr 8 *g* Kalihydrat und dann mit 1 *l* gesättigter schwefliger Säure erhalten wurde, enthielt nach Einkochen auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens 2,76—5,73 % des eingewogenen Sulfids, falls dieselbe noch warm abfiltrirt wurde [Vers. I u. II]. Bei Gegenwart von Arsenik vermehrte sich die Löslichkeit des Schwefelantimons bedeutend; nicht weniger als 24,40 % des

*) Diese Zeitschrift **16**, 417, (1877).

angewandten $Sb_2 S_3$, 0,2545 *g*, blieben nämlich in der Lösung, während die zugleich anwesende Arsenikquantität 0,099 *g* $As_2 O_3$ betrug.

3. Filtrirte man dagegen erst nach Verlauf einiger Zeit, wenigstens 24 Stunden, so schied sich das eingewogene $Sb_2 S_3$ = 0,2535 *g*, die kaum nennenswerthe Menge von 0,0014 *g* ausgenommen, wieder ab [Vers. VI]. Bei Gegenwart von Arsenik traf dies zwar auch ein, das Schwefelantimon enthielt aber beträchtliche Quantitäten von Schwefelarsen. So erhielt man in zwei Versuchen [VII u. VIII] von 0,1505 und 0,15 *g* $As_2 O_3$ nur 86,71 und 48,67 % aus der Lösung wieder, während das $Sb_2 S_3$, 0,306 und 0,304 *g*, sich vollständig mit Schwefelarsen von 0,02 und 0,077 *g* $As_2 O_3$ niedergeschlagen hatte.

4. Eine Verminderung des Kaliumsulfhydrats bis auf $^1/_3$ der Quantität, welche in den erwähnten Versuchen angewandt wurde, führte ein noch schlechteres Resultat herbei, insofern einerseits 2,97 % der eingewogenen Menge von 0,3 *g* $Sb_2 S_3$ in der nach 24 Stunden abfiltrirten Lösung blieben, während andererseits der Niederschlag ausser dem übrigen Schwefelantimon auch 12,80 % der angewandten $As_2 O_3$ 0,155 *g*, als Schwefelarsen enthielt [Vers. IX]*).

5. Nach Oxydation eines Gemisches von Schwefelantimon und Schwefelarsenik mit rauchender Salpetersäure, Verdampfen und Glühen des Rückstandes in der Hitze eines Bunsen'schen Brenners in einem Porzellantiegel bis auf constantes Gewicht erhielt man ein arsenikhaltiges Product, das unter diesen Umständen nicht verändert oder zerlegt wurde. Dies ist nur dadurch erklärlich, dass Antimonsäure nicht nur mit Antimonoxyd, sondern auch mit arseniger Säure eine unter Umständen feuerbeständige Verbindung zu geben vermag: $SbO . O . SbO_2$ und $AsO . O . SbO_2$, ungeachtet arsenige Säure für sich leicht flüchtig ist.

Aus diesen Versuchen glaubte ich folgende Schlüsse ziehen zu können:

a. Da Antimontrisulfid von Kaliumbisulfit in beträchtlicher Menge aufgenommen wird ohne sich daraus wieder abzuscheiden, so ist die Voraussetzung, welche dem Bunsen'schen Verfahren zu Grunde liegt, in der That vollkommen ungegründet.

*) A. a. O. S. 10 spricht Herr Bunsen von „kleinen Mengen Schwefelantimon, die bei Filtration desselben durch das Filter gegangen sind und bei der Oxydation des aus dem Filtrate gefällten Schwefelarsens als unlösliche Antimonsäure zurückblieben." Rührt dies nicht eher von gelöstem als von ungelöstem Schwefelantimon her?

b. Antimontrisulfid scheidet sich zwar, auch wenn Arsenik zugegen ist, vollständig ab, falls die Lösung einen hinreichenden Ueberschuss von Kaliumhyposulfit enthält und erst nach Verlauf einiger Zeit abfiltrirt wird; das ausgeschiedene Schwefelantimon enthält aber bei Gegenwart von Arsenik stets Schwefelarsen und vermindert man durch Anwendung einer geringeren Menge Kaliumsulfhydrat das in der Lösung entstehende Hyposulfit, so bleibt ausserdem etwas Antimon, auch nach Verlauf geraumer Zeit, in der Flüssigkeit gelöst.

c. Es scheint also vollkommen unmöglich zu sein, eine anwendbare Trennungsmethode auf das von Bunsen beobachtete verschiedene Verhalten der Sulfide von Arsenik und Antimon zu gründen und die einzige beweisende, von Diffené ausgeführte Beleganalyse eines Gemisches von arseniger Säure und Spiessglanz muss als ein Werk des Zufalls angesehen werden.

In Liebig's Annalen **192**, 305 hat Herr Bunsen nun eine Polemik gegen diese Thatsachen und Folgerungen veröffentlicht, welche ich erst Gelegenheit gehabt habe zu lesen, nachdem ich soeben von einer längeren Reise wiedergekehrt war. Obwohl er keineswegs darin meine Angaben und Folgerungen thatsächlich wiederlegt hat, sehe ich mich doch veranlasst, den Werth seiner Bemerkungen etwas näher zu beleuchten, da seine Polemik so abgefasst ist, dass vielleicht Mancher ohne nähere Prüfung verleitet werden könnte, dadurch meine Beobachtungen und die daraus gezogenen Schlüsse in Zweifel zu ziehen.

Die Haupteinwendung, welche Herr Bunsen gegen meine Versuche richtet, soll wohl die sein, dass ich statt Schwefelkalium zu der fraglichen Scheidung stets Kaliumsulfhydrat benutzte, «eine, wie er sagt, der unglücklichsten Ideen, auf die man verfallen kann, da durch Kaliumsulfhydrat nicht weniger als die Hälfte der schwefligen Säure, welche seine Methode fordert, zerstört, also unwirksam gemacht und die Menge des abgeschiedenen, den Antimonniederschlag umhüllenden Schwefels geradezu verdoppelt wird.» — Ich bedaure recht sehr, dass die Schärfe und Wichtigkeit dieser Einwendungen mir vollkommen entgangen sind und glaube fest, dass dies auch der Fall mit jedem Andern sein muss. Denn erstens habe ich, wie aus meinem Aufsatze ersichtlich ist, stets einen so grossen Ueberschuss schwefliger Säure*) benutzt, dass man eine geraume Zeit kochen musste, um dieselbe aus der

*) Bis auf 1 Liter gesättigter wässeriger Lösung davon.

Flüssigkeit zu verjagen, und es kann also durchaus von keiner Bedeutung sein, falls ein wenig Schwefelwasserstoff mehr oder weniger etwas schweflige Säure zerlegte; zweitens soll ja nach dem Bunsen'schen Scheidungsvorschlag Schwefelantimon unlöslich zurückbleiben und es kann wohl deshalb von keinem schädlichen Einflusse sein, falls ein wenig mehr Schwefel diesen Antimonniederschlag umhüllen und schützen sollte. Gerade umgekehrt muss es für die Scheidung ein ungemeiner Vortheil sein, falls man das Schwefelantimon vor jedem Angriff der Lösung bewahren könnte. Dass dies doch keineswegs immer glückt, auch bei Anwendung von Kaliumsulfhydrat und durch die daraus gefällte grössere Schwefelmenge, zeigt mein Versuch IX, worin beinahe 3 % des Schwefelantimons, trotz des «umhüllenden Schwefels» in Lösung gegangen waren und blieben.

Ich könnte mich zwar darauf beschränken, hiermit nachgewiesen zu haben, dass Schwefelkalium keine andere oder erfolgreichere Einwirkung als Kaliumsulfhydrat auf die Scheidung ausübt. Da indessen in unserer Wissenschaft alles auf Versuchen beruht, so habe ich meine Ansicht durch einige weitere Versuche zu bestätigen gesucht, die sich streng an den Wortlaut der in der angeführten Abhandlung gegebenen Vorschriften halten, nur mit der Modification, die in dem polemischen Aufsatze nachher gegeben ist.

Versuch X. 0,304 *g* Sb_2S_3 *) und 0,153 *g* As_2O_3 wurden in Schwefelkalium aus 6 *g* Kalihydrat gelöst, mit 600 *cc* gesättigter schwefliger Säure in einem geräumigen Glaskolben gefällt, die Flüssigkeit rasch über freiem Feuer unter starkem Kochen auf 225 *cc* eingedampft und 45 Stunden sich selbst überlassen. Der Niederschlag wurde dann auf einem gewogenen Filter gesammelt und wog nach Auswaschen, Trocknen, Behandeln mit Schwefelkohlenstoff und wieder Trocknen 0,4185 *g*. — 0,4 *g* desselben, mit rauchender Salpetersäure behandelt, gaben nach Glühen in der Hitze eines gewöhnlichen Brenners im Porzellantiegel ein feuerbeständiges Product, das 0,3355 *g* wog. Der ganze Niederschlag entspricht also 0,351 *g* davon, was wieder nicht weniger als 0,3875 g Sb_2S_3 geben sollte, falls das Product reines Sb_2O_4 wäre. Da aber 0,304 *g* Sb_2S_3, entsprechend 0,2754 *g* Sb_2O_4, eingewogen waren, so zeigt dies, dass mit dem Schwefelantimon beinahe $^2/_3$ des an-

*) Von derselben Bereitung, die zu meinen vorigen Versuchen angewandt wurde.

wesenden Arseniks sich ausgeschieden hatten und aus den oben [5.] angegebenen Gründen in dem geglühten Rückstande noch vorhanden waren. Dass dieses bis auf constantes Gewicht geglühte Oxyd arsenikhaltig war, zeigte sowohl der starke Arsenikspiegel, welchen ein sehr unbedeutender Theil desselben bei Fresenius-Babo's Arsenikprobe gab, als der grosse Niederschlag von Magnesium-Ammonium-Arseniat, welchen man nach Schmelzen des Oxyds mit Natrium-Nitrat und -Carbonat auf die gewöhnliche Weise alsbald aus der Lösung erhielt.

Versuch XI. 0,3035 *g* Sb_2S_3 und 0,151 *g* $As_2\Theta_3$ wurden genau auf dieselbe Weise wie oben behandelt und die auf 250 *cc* eingedampfte Flüssigkeit nach 24 Stunden abfiltrirt. Der Niederschlag wog 0,3895 *g*. 0,372 *g* desselben gaben 0,3135 *g* feuerbeständiges Oxyd. Der ganze Niederschlag entspricht somit 0,3283 *g* davon, was 0,3624 *g* Sb_2S_3 geben sollte, falls das Oxyd reines $Sb_2\Theta_4$ wäre. Der Ueberschuss beträgt also 0,0589 *g*, von mitgefälltem Schwefelarsen herrührend. Dass das geglühte Oxyd einen bedeutenden Arsenikgehalt enthielt, wurde wie im vorigen Versuche ermittelt.

Aus diesen Thatsachen geht hervor, dass es vollkommen gleichgültig ist, ob man Schwefelkalium oder Kaliumsulfhydrat anwendet: die Scheidung gelingt jedenfalls nicht.

Ferner stellt Herr Bunsen einige Colorationsversuche an, um zu beweisen, dass Schwefelantimon, wenn dasselbe allein vorhanden ist, unter den angewandten Umständen sich vollständig abscheidet, ganz als wenn die Sache sich nur darum drehte. Wie aus meinem Versuch VI [und oben unter 3.] ersichtlich ist, habe ich doch diese vollständige Ausscheidung nicht mehr bezweifelt. Die Frage dagegen, um welche es sich wirklich handelt, ob nämlich auch wenn Arsenik zugegen ist ein reines Schwefelantimon im Niederschlage bleibt, oder ob man überhaupt eine vollkommene Scheidung des Antimons von Arsenik nach seinem Vorschlage erzielen kann, wird von ihm durchaus nicht experimentell berührt, was doch sehr zu wünschen gewesen wäre, da die bisher mitgetheilten Belegversuche, welche die Anwendbarkeit der Methode beweisen sollen, kaum zur Beweisführung geeignet sind*). In dieser

*) Sie bestehen nämlich aus folgenden drei Analysen: 1) eines unreinen käuflichen Antimonmetalls von unbekanntem Arsenikgehalt; 2) eines Gemisches von reinem Spiessglanz und Kobaltglanz von ebenso unbestimmtem Arsenikgehalt; 3) eines Gemisches von reinem Spiessglanz und arseniger Säure. Gegen den letzten Versuch [von Diffené] bemerke ich, dass man daraus nicht ersehen

Hinsicht heisst es nur [A. a. O. S. 307 u. 309]: «Die Abscheidung [des Schwefelantimons] erfolgt auf diese Weise stets vollständig, mag arsenige Säure zugegen sein oder nicht,» und ferner: «wenn die Abscheidung des Antimons eine scharfe und vollständige ist, so begreift man leicht, dass der Fehler, welchen ein Arsenikrückhalt im Antimonniederschlage mit sich bringen würde [und ein solcher Arsenikrückhalt ist unter Umständen immer möglich] durch Wiederholung der Antimonscheidung beseitigt werden kann.» — Auch wenn es nachgewiesen wäre, dass Schwefelarsenik sich unter den bei der Scheidung angewandten Umständen vollständig löst, dürfte man doch die Wahrheit dieser Sätze etwas in Zweifel ziehen können. Um ein in dieser Hinsicht erklärendes Beispiel anzuführen, weiss Jedermann, dass wenn man Zinkoxydhydrat in concentrirter Kalilauge löst und kocht, so bleibt das Hydrat doch gelöst: aus einer derartigen Lösung fällt dagegen Chromoxydhydrat in der Hitze vollständig nieder. Jedermann weiss aber, dass man aus diesem verschiedenen Verhalten der beiden Hydrate nicht schliessen darf, dass das Chromoxydhydrat sich zinkfrei ausscheiden muss, wenn die beiden Hydrate zusammen in einer kali'schen Lösungen gekocht werden, nicht einmal, wenn die Operation wiederholt wird. Dazu kommt, dass in der angeführten Originalabhandlung niemals die Rede von einer Wiederholung der Antimonscheidung ist, und ferner findet man nirgends einen Versuch, der zeigen könnte, dass ein in grossem Ueberschuss von Schwefelkalium gelöstes Schwefelarsenik bei Kochen mit schwefliger Säure vollständig löslich ist. Ich sah mich also veranlasst, dies durch

Versuch XII näher zu prüfen, wobei Folgendes sich ergab. 0,3005 *g* As_2O_3 wurden in Schwefelkalium aus 6 *g* Kalihydrat gelöst, mit 600 *cc* gesättigter schwefliger Säure gefällt und rasch über freiem Feuer zu 240 *cc* eingedampft. Die Flüssigkeit wurde dabei nach Verlauf weniger Augenblicke klar gelb, bald nachher verschwand die gelbe Farbe und sie wurde wasserhell, aber es schwebte stets eine schwere Fällung in der Lösung umher, die schon durch ihre Farbe sich als arsenikhaltig erwies. Um den freien Schwefel daraus zu entfernen, behandelte man die Fällung, nach Auswaschen, mit ein wenig lauwarmer, verdünnter Ammoniumcorbonatlösung, filtrirte den ungelösten Schwefel ab, wusch denselben aus und fällte aus dem Filtrate mit Chlorwasserstoffsäure das

---

kann, ob das gewogene Sb_2O_4 auf einen Arsenikrückhalt geprüft ist. Derselbe dürfte also nicht mehr beweisend sein als die beiden übrigen.

Schwefelarsenik aus, erhielt so einen reichlichen Niederschlag davon, welcher auf einem gewogenen Filter gesammelt, ausgewaschen, getrocknet, mit Schwefelkohlenstoff gewaschen und wieder getrocknet 0,265 *g* reines $As_2S_3 = 0{,}2133\,g\ As_2\Theta_3$ gab.

Es geht hieraus hervor, dass Arseniktrisulfid unter den in der fraglichen Scheidungsmethode angewandten Umständen zum grössten Theil [beinahe 71 %] ungelöst zurückblieb. Die Angabe, dass dasselbe dabei vollständig in Lösung gehe und gelöst bleibe, ist also nach meinem Versuche nicht richtig.

Was den mir vorgehaltenen nebensächlichen Umstand anbetrifft, dass ich erst nach der Anstellung von mehr als der Hälfte meiner früheren Versuche die oben citirte Originalabhandlung gelesen habe, so ist dies sehr leicht erklärlich. Im hiesigen Laboratorium, wie wohl überall, ist die Anleitung zur chemischen Analyse von R. Fresenius im Gebrauch und ich habe niemals Veranlassung gehabt, an den Angaben derselben zu zweifeln. Dass nun das Werk in Bezug auf die in Rede stehende Scheidungsmethode etwas unvollständig war, rührt, wie auf der Hand liegt, davon her, dass «in den Sätzen, worin, wie Herr Bunsen selbst sagt, die Scheidung präcis und deutlich beschrieben ist,» doch ein für die vollständige Ausscheidung des Antimons so überaus bedeutungsvoller Umstand nicht angeführt ist, nämlich der, dass die Flüssigkeit erst nach 24 Stunden abfiltrirt werden soll. Die Angabe davon kommt nämlich erst unter einem der Belegversuche vor. — Auch findet man nirgends angegeben, wie viel Schwefelkalium man bei der Reaction anwenden muss. Meine quantitativen Versuche geben zwar in dieser Hinsicht nöthige Aufklärung, aber dessenungeachtet hält man mir vor, dass ich nicht «durch ein paar qualitative Vorversuche die anzuwendenden Verhältnisse der zur Scheidung zu benutzenden Materialien festgestellt habe»!

Herr Bunsen glaubt annehmen zu können, dass ich die oben S. 166 citirte Reaction mit der unmittelbar nachher präcis und deutlich beschriebenen Scheidung selbst verwechselt habe. Darauf brauche ich nur folgende Antwort zu geben. Insofern man den oben S. 165 u. 166 aus seiner Abhandlung entnommenen Worten ihre gewöhnliche Bedeutung beimessen darf, so ist wohl damit nur gesagt, dass Schwefelantimon und Schwefelzinn in Kaliumbisulfit unlöslich sind, Schwefelarsenik dagegen löslich, und dass sein Scheidungsvorschlag darauf gegründet ist; in allen ausführlichen chemischen Handbüchern finde ich es auch be-

stätigt, dass eine solche Auffassung allgemein verbreitet ist.*) Nachdem ich nun durch zwei Versuche nachgewiesen habe, dass diese Angabe in Bezug auf Schwefelantimon nicht richtig ist, glaube ich zur Aufrechterhaltung meiner Behauptung berechtigt zu sein, dass die Voraussetzung, auf welcher sein Verfahren beruht, in der That nicht begründet ist.

Um alle die bei der in Rede stehenden Scheidung in Anspruch genommenen Reactionen zu prüfen, blieb noch übrig durch

Versuch XIII das Verhalten des Arseniktrisulfids zu Kaliumbisulfit und schwefliger Säure zu untersuchen. 0,2295 *g* reines As_2S_3 wurden zu diesem Zwecke abgewogen, in etwas Ammoniak gelöst, daraus mit Chlorwasserstoffsäure wieder gefällt, alsbald mit einer Lösung von 6 *g* Kalihydrat in 600 *cc* gesättigter schwefliger Säure behandelt und dann die Flüssigkeit rasch über freiem Feuer auf 250 *cc* verdampft. Die Fällung ging während des allmählichen Erhitzens vollständig in die Lösung, welche nach Erkalten keine Spur eines ungelösten Körpers absetzte.

Während also das Schwefelarsenik, wenn man dasselbe in freiem Zustande mit Kaliumbisulfit und schwefliger Säure erhitzt, vollständig in Lösung geht und gelöst bleibt (Vers. XIII), bleibt dasselbe dagegen zum grössten Theil ungelöst zurück, wenn die Lösung desselben in überschüssigem Schwefelkalium mit schwefliger Säure gekocht wird (Vers. XII).

Durch die neuen, hier oben angeführten Versuche X—XIII habe ich alle die in meinem früheren Aufsatz gemachten und oben S. 166 und 167 wiedergegebenen Beobachtungen und Schlüsse vollkommen bestätigt gefunden.

Lege ich mir nun die Frage vor, was den berühmten Chemiker veranlasst haben kann, diesen Scheidungsvorschlag der Oeffentlichkeit zu übergeben, so glaube ich nicht zu irren, wenn ich den Grund davon in dem Umstande suche, dass er zwei Reactionen, die jede für sich richtig verlaufen, mit einander vermischt hat. Es ist nämlich eine ganz richtige Beobachtung, dass freies Schwefelarsenik beim Kochen mit Kaliumbisulfit und schwefliger Säure vollständig gelöst wird; an-

*) Siehe z. B. Fehling, Neues Handw. d. Ch. I. 663; Fresenius, Anl. z. qualitat. An. 13. Aufl. 181; Graham-Otto, Lehrb. 4. Aufl. III. 552; H. Rose, Handb. ed. Finkener, II. 419, 424; Wurtz, dict. d. ch. I. 416. etc. etc.

dererseits ist es eben so richtig, dass Schwefelantimon sich vollständig ausscheidet, wenn man seine Lösung in überschüssigem Schwefelkalium mit schwefliger Säure kocht und nach einiger Zeit filtrirt. Löst man aber die gemischten Schwefelmetalle zur Scheidung in überschüssigem Schwefelkalium, fällt mit schwefliger Säure und kocht, so sind die Verhältnisse der auf einander reagirenden Materialien zwar solche, dass Schwefelantimon sich vollständig ausscheiden muss, aber mit demselben fällt gewiss auch eine grosse Quantität Schwefelarsenik nieder, denn es bildet sich in der Flüssigkeit eine zu grosse Menge Hyposulfit, als dass das Schwefelarsenik sich vollständig lösen, noch weniger in der Lösung bleiben könnte. Sind dagegen die Verhältnisse solche, dass Schwefelarsenik sich löst, z. B. durch Lösung der zu scheidenden Schwefelmetalle in Kalilauge, so muss auch eine beträchtliche Menge Schwefelantimon in der Lösung bleiben, weil die in diesem Falle entstehende kleine Quantität Kaliumhyposulfit nicht hinreicht, um das Schwefelantimon vollständig auszuscheiden. Oder mit anderen Worten: die nach meiner, schon in meinem vorigen Aufsatze hervorgehobenen Erfahrung nothwendige Voraussetzung für die vollständige Löslichkeit des Schwefelarseniks ist, dass nur sehr wenig Hyposulfit in der Flüssigkeit gebildet wird; die vollständige Ausscheidung des Schwefelantimons fordert dagegen einen überaus grossen Ueberschuss davon. Diese verschiedenen Verhältnisse dürfte man aber unmöglich auf einmal und in derselben Flüssigkeit bewirken können und ich glaube deshalb, dass es nicht möglich sein kann, nach der älteren Bunsen'schen Methode Antimon und Arsenik von einander zu trennen.

Man dürfte wohl auch auf die Vermuthung kommen können, dass dies Scheidungsverfahren niemals bei einer wissenschaftlichen Untersuchung in Anwendung genommen worden ist, da man dadurch nur ein so ungenaues Resultat erhält, dass es einem aufmerksamen Chemiker unmöglich entgehen konnte. Davon zeugt auch die meinem vorigen Aufsatze beigefügte Bemerkung des Herrn Professor Fresenius, dass seine Schüler bei ihren Uebungsanalysen nach diesem Verfahren nur unbefriedigende Scheidungen gewinnen konnten. In seiner letzten Abhandlung schreibt indessen Herr Bunsen S. 309: »In der That habe ich, so lange ich mich der in Frage stehenden Methode noch bediente, bei genaueren Bestimmungen niemals unterlassen, auf einen möglichen Arsenikgehalt in der Antimonfällung Rücksicht zu nehmen.« Nach dieser Erklärung und da es mir in keinem einzigen Falle gelungen

ist, eine arsenikfreie Antimonfällung zu gewinnen, bleibt es mir sehr schwierig zu begreifen, dass der scharfsinnige Forscher nicht auch gefunden hat, dass sein Scheidungsvorschlag nur zu unbefriedigenden Resultaten führt, und diese Schwierigkeit wird dadurch nicht geringer, dass er in der Fortsetzung seines polemischen Aufsatzes eine ganz neue Methode zur Trennung der beiden Metalle anführt und zugleich ausdrücklich erklärt, dass er seine ältere und unsicherere Verfahrungsart nicht weiter anwendet.

Nachdem Herr Bunsen aus Gründen, die ich nicht zu fassen vermag, erklärt hat, dass er meinen kritischen Beurtheilungen keine Berücksichtigung mehr zu Theil werden lasse, und damit im Voraus aufgegeben hat, sich weiter über die Frage zu äussern, bleibt mir schliesslich nur übrig, die Beurtheilung derselben auf Grund obiger Auseinandersetzungen jedem andern Sachverständigen zu überlassen.

Upsala, Universitätslaboratorium den 4. November 1878.

Ueber eine neue Methode zur Trennung des Eisenoxyds und der Thonerde von Mangan.

Von

Alexander Classen.

In den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft (**10**, 1315) *) habe ich in einer kurzen Mittheilung das Princip einer Trennungsmethode des Eisens von Mangan (Kobalt, Nickel und Zink) mitgetheilt, welche von allen bisherigen Methoden sich dadurch unterscheidet, dass man direct das Mangan abscheidet, ohne vorher das Eisen zu entfernen. Die Methode basirt auf folgender Grundlage. Fügt man zu der Lösung eines Mangansalzes tropfenweise eine Lösung von neutralem Kaliumoxalat, so entsteht ein weisser Niederschlag von Manganoxalat, im Ueberschusse des Fällungsmittels, unter Bildung von Kalium-Manganoxalat auflöslich. Versetzt man eine solche Flüssigkeit mit concentrirter Essigsäure, so wird das Doppelsalz, unter Abscheidung von Manganoxalat zersetzt. Das oxalsaure Mangan ist in Essigsäure vollkommen unlöslich.

Das Kaliumoxalat kann weder durch Kaliumhydroxalat noch durch Oxalsäure ersetzt werden, da dann saure oxalsaure Salze entstehen,

*) Diese Zeischrift **16**, 471.

welche durch Essigsäure entweder nur theilweise oder gar nicht gefällt werden.

Fügt man nun in gleicher Weise zu der Auflösung eines Eisenoxydsalzes eine Lösung von Kaliumoxalat, so erhält man nach Zusatz einer hinreichenden Menge dieses Reagens' eine mehr oder weniger intensiv gefärbte grüne Lösung, indem lösliches Kalium-Eisenoxydoxalat entsteht, welches durch Essigsäure nicht zersetzt wird. Um hiernach die Trennung des Eisens von Mangan zu bewirken, hat man nur nothwendig, dieselben in oxalsaure Salze überzuführen und eine genügende Menge von Essigsäure hinzuzufügen.

Bei der Anwendung dieser Methode stellte sich, wie nach früheren Versuchen*) vorauszusehen war, der ungünstige Einfluss, den die Chloralkalien auf die Fällung des Manganoxalats ausüben, hindernd in den Weg, so dass in den Fällen, wo das Eisen (als Chlorid in Lösung) vorwiegend war (wie z. B. bei der Analyse von Roheisen), die Resultate sehr unsicher wurden. Um daher die Methode einer allgemeinen Anwendung fähig zu machen, musste, unter Beibehaltung des obigen Princips, ein etwas anderer Weg eingeschlagen werden.**)

*) Siehe meine Mittheilungen in dieser Zeitschrift **16**, 315 u. ff.

**) Obwohl ich in meiner ersten Mittheilung über diesen Gegenstand ausdrücklich mir vorbehielt, detaillirte Angaben, sowie analytische Belege noch zu veröffentlichen, hat Herr F. Kessler, ohne die Methode kennen und prüfen zu können, sich veranlasst gesehen, dieselbe zu kritisiren. In einer besonderen Broschüre (Ueber die Bestimmnng des Mangans, besonders in Eisen-Manganlegirungen. Von Dr. F. Kessler, Director der Königl. Gewerbeschule zu Bochum. Druck von Wilh. Stumpf in Bochum), welche weiter nichts enthält, als Vorschläge zur Verbesserung einer vor mehreren Jahren veröffentlichten Methode des Hrn. Kessler sagt derselbe p. 1.:

„Bei der Bestimmung des Mangans in Eisenlegirungen ist man wohl heute noch wie bisher darauf angewiesen, zunächst das Eisen zu entfernen. Freilich wurde von A. Classen eine Methode angegeben, das Mangan bei Gegenwart von Eisen abzuscheiden und zu bestimmen. Indessen sind die in diesen Veröffentlichungen in Aussicht gestellten Belege bis jetzt noch nicht erschienen und muss ich dem genannten Verfasser überlasen, zu beweisen, dass seine Methode so weit praktisch anwendbar sei, dass sie auch bei ganz kleinen Manganmengen neben viel Eisen genaue Resultate liefert, was ich vorläufig bezweifle. Auch wird es nicht jedem Chemiker, welcher viele Manganbestimmungen zu machen hat, zusagen, hierbei fortwährend grosse Quantitäten concentrirter Essigsäure und Alkohol als Auswaschflüssigkeiten wie Wasser zu verbrauchen. Denn so verlangt es die Classen'sche Methode."

Herr F. Kessler hat inzwischen den Inhalt seiner Broschüre, in etwas

In einer früheren Mittheilung*) habe ich darauf hingewiesen, dass das Mangan bei Gegenwart eines durch Oxalsäure oder oxalsaure Salze fällbaren Oxyds (z. B. Kalk) auch dann noch als Manganoxalat abgeschieden wird, wenn in der zu fällenden Flüssigkeit Körper vorhanden

---

gedrängter Form nunmehr auch noch in dem vor wenigen Tagen erschienenen Heft 1. des 18. Jahrganges dieser Zeitschrift publicirt, den eben citirten Passus jedoch fortgelassen, weshalb ich denselben wörtlich wiedergeben musste. In der in dieser Zeitschrift publicirten Abhandlung vermisse ich auch die liebenswürdigen Worte, welche Herr Kessler an die Herren Stöckmann, Krämer und Matzurke richtete, welche das Verbrechen begangen haben, eine frühere Abhandlung des Herrn Kessler nicht zu kennen. Wenn man die Broschüre des Herrn Kessler liest, so möchte man wirklich anzunehmen geneigt sein, dass ausser Herrn Kessler Niemand Mangan bestimmen könne, denn derselbe erklärt am Schlusse seiner Betrachtungen, dass in zwei Sorten Roheisen, für welche der betreffende Hüttenchemiker 0,000 % Mangan angegeben hatte, Herr Kessler noch 0,105 und 0,080 % Mangan bestimmen konnte!

Die voreilige und unmotivirte Kritik des Herrn Kessler veranlasst mich, schon heute die nöthigen Details und Belege für die Trennung des Mangans von Eisen zu geben, bevor ich die ganze Arbeit (Trennung des Eisens und der Thonerde von Kobalt, Nickel und Zink etc.) ganz abgeschlossen habe.

Zuvörderst möchte ich Herrn Kessler noch bemerken, dass es mir neu ist, dass der Werth wissenschaftlicher Methoden nach den Kosten beurtheilt wird und dass es doch nur sehr individuell sein kann, wenn man lieber Zeit als Geld opfert. Wäre diese Anschauung des Herrn Kessler wirklich maassgebend, so würde z. B. die Sonnenschein'sche Methode, welche heute fast ausschliesslich zur Trennung der Phosphorsäure angewendet wird, schwerlich Eingang gefunden haben. Bezüglich der Kosten mag Herr Kessler sich aber auch beruhigen, denn der Aufwand an Essigsäure und Alkohol ist, wie aus den unten angeführten Angaben hervorgeht, nicht so furchtbar, wie Herr Kessler anzunehmen geneigt ist. Aus den unten angeführten Belegen wird Herr Kessler ferner noch entnehmen, dass gerade die Bestimmung ganz kleiner Manganmengen neben viel Eisen ebenso einfach als sicher ausgeführt werden kann, ohne hierzu erstens das Eisen von Mangan zu trennen, dann das Mangan als Dioxyd zu fällen und dasselbe mit Hülfe von nicht weniger als zehn Lösungen zu bestimmen. Denn so verlangt es die Kessler'sche Methode.

Die Grundlage der Kessler'schen Methode als richtig angenommen, kann ich ein Verfahren, welches nur bei ganz genauer Einhaltung aller Verhältnisse (und deren sind es nicht wenige!) genaue Resultate geben kann, als eine Bereicherung der analytischen Methoden nicht ansehen. Wenn man einmal das Eisen von Mangan trennen muss und letzteres behufs titrimetrischer Bestimmung abgeschieden hat, so geschieht dies jedenfalls am genauesten und bequemsten mit Hülfe der schönen Methode von Bunsen. —

*) Trennung des Mangans von Kalk. Diese Zeitschrift 16, 318.

sind, welche die Fällung des Manganoxalats vollkommen verhindern würden, wenn das Mangan allein in Lösung sich befände. Aehnlich wie gegen Kalk verhält sich das Mangan auch gegen Metalloxyde. Löst man z. B. dünnen Klaviersaitendraht, welcher Mangan in bestimmbarer Menge enthält, in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure und fällt diese Lösung mit Oxalsäure, so enthält das entstehende unlösliche Eisenoxyduloxalat fast die ganze Menge des Mangans, während aus einer reinen Manganlösung, bei Gegenwart verdünnter Schwefelsäure, auf Zusatz von Oxalsäure nicht die geringste Menge von Manganoxalat ausgeschieden wird. Das dem Eisenoxyduloxalat beigemengte oxalsaure Mangan lässt sich durch andauerndes Auswaschen mit Wasser nicht entfernen, so dass es also nicht gelingt; auf diese Art ein reines Eisenoxyd, durch Glühen des oxalsauren Salzes, herzustellen. Wendet man nun ein Metalloxyd an, welches, wie das Mangan, mit Kaliumoxalat ein lösliches und durch Essigsäure zersetzbares Doppelsalz bildet, und dessen Verbindung mit Oxalsäure unlöslich in Chloralkalien ist, so gelingt es, jede Manganmenge gleichzeitig mit dem zugesetzten Oxyd, als Oxalat abzuscheiden. Ein solches Metalloxyd ist das Zinkoxyd. Das Zinkoxalat wird sowohl bei Gegenwart von Chloriden (Bromiden) als auch bei Gegenwart von Kaliumsulfat und Natriumacetat quantitativ genau durch Essigsäure abgeschieden. Versetzt man demnach eine Flüssigkeit, welche Eisen und Mangan als oxalsaure Salze und Kaliumoxalat im Ueberschuss enthält, mit einer Lösung von Zinkchlorid*) und fügt dann eine genügende Menge Essigsäure hinzu, so entsteht ein weisser Niederschlag von Manganoxalat mit Zinkoxalat. Die Fällung des Mangans ist auch dann noch quantitativ genau, wenn die Menge des Eisens (auf Oxyd bezogen) die tausendfache Menge des Mangans ($Mn_2 O_3$) beträgt. Nimmt man diese Fällung in der Kälte vor, so entsteht anfangs ein dicker voluminöser Niederschlag, welcher indess rasch bei einer Temperatur von 40—50^0 (im Sandbade) so schön krystallinisch wird, dass selbst mehrere Gramme des Niederschlages nur ein geringes Volumen einnehmen, so dass das Auswaschen desselben nicht die geringste Schwierigkeit bietet und rasch von Statten geht.

Die Bestimmung des Mangangehaltes in diesem Gemenge geschieht

*) Als solche verwende ich eine Lösung, welche in 1 *cc* 0,2 *g* Zinkoxyd enthält und die durch Auflösen von 100 *g* reinem destill. Zink in Chlorwasserstoffsäure und Verdünnen zu einem Liter dargestellt wird. Die Auflösung muss frei von Chlorwasserstoffsäure sein.

nun auf eine einfache und rasche Weise. Nach den Untersuchungen von Bunsen und Krieger *) bildet sich, wenn man die Lösung eines Mangan- und Zinksalzes mit Natriumcarbonat fällt und den ausgewaschenen Niederschlag bei Luftzutritt längere Zeit glüht, stets ein Gemenge von Manganoxyd ($Mn_2 O_3$) mit Zinkoxyd. Mangan- und Zinkoxalat bei Luftzutritt geglüht, hinterlassen ebenfalls ein Gemenge von Manganoxyd mit Zinkoxyd. Um hierin den Gehalt an Mangan zu finden, braucht man daher nur den Niederschlag mittelst concentrirter Chlorwasserstoffsäure zu zersetzen, das hierbei frei werdende Chlor in Jodkaliumlösung zu leiten und die Menge des ausgeschiedenen Jods mit Natriumhyposulfit zu bestimmen **).

$$Mn_2 O_3 + 6\,H\,Cl = 2\,Mn\,Cl_2 + 2\,Cl + 3\,H_2 O.$$

Ein Molekül Chlor (Cl_2) scheidet 1 Molekül Jod (J_2) aus und demnach entspricht ein Molekül durch Natriumhyposulfit bestimmtes Jod einem Molekül Manganoxyd resp. zwei Atomen Mangan.

Den Titer der Natriumhyposulfitlösung stellt man entweder mit Kaliumbichromat ***) oder mit reinem Manganoxyduloxyd †). Führt man diese Titerstellungen nebeneinander aus, so erhält man genau übereinstimmende Zahlen.

Hat man den Titer des Natriumhyposulfits mit Manganoxydoxydul bestimmt und durch Division der verbrauchten Cubikcentimeter Natriumhyposulfit in die angewandte Menge $Mn_3 O_4$ erfahren, wie viel an $Mn_3 O_4$ jeder Cubikcentimeter Natriumhyposulfit entspricht und will das durch Titriren bestimmte $Mn_2 O_3$ auf $Mn_3 O_4$ berechnen, so ist, wenn

a den Gehalt der Lösung an Manganoxydoxydul

t die verbrauchten Cubikcentimeter Natriumhyposulfit bezeichnet

$$x = a\,t\,.\,{}^2/_3.$$

*) Ann. Chem. Pharm. **87**, 257 u. ff.

**) Meine quantitative Analyse p. 78.

***) $K_2 Cr_2 O_7 + 14\,H\,Cl = Cr_2 Cl_6 + 2\,K\,Cl + 6\,Cl + 7\,H_2 O$.

†) $Mn_3 O_4 + 8\,H\,Cl = 3\,Mn\,Cl_2 + 2\,Cl + 4\,H_2 O$. Um reines $Mn_3 O_4$ zu erhalten, fällt man die Lösung von reinem krystallisirtem Manganchlorür mit reiner Oxalsäure unter Zusatz von Alkohol. Hat sich das Manganoxalat durch längeres Stehen in der Wärme krystallinisch ausgeschieden, so filtrirt man ab, wäscht mit verdünntem Alkohol vollkommen aus und glüht den trocknen Niederschlag in einer Platinschale. Man kocht dann nochmals den Rückstand mit Wasser aus, filtrirt und glüht den trocknen Niederschlag in einer Platinschale bis zum constanten Gewicht.

100 Theile gefundenes Manganoxydoxydul entsprechen **72,03** Mangan und **93,01** Manganoxydul.

Für die Bestimmung geringer Mengen von Mangan (0,001—0,01 *g* $Mn_2\Theta_3$) benutzt man eine Natriumhyposulfitlösung, wovon jeder Cubikcentimeter etwa 2 *mg* $Mn_2\Theta_3$ entspricht und welche man durch Auflösen von ungefähr 3 *g* kryst. Natriumhyposulfit zu 1 *l* erhält. Zur Bestimmung grösserer Manganmengen (0,05—0,3 *g* $Mn_2\Theta_3$) dienen Lösungen von 10 *g* resp. 22 *g* Natriumhyposulfit im Liter. — Zu den näheren Details des Trennungsverfahrens übergehend, hätte ich zwei, etwas von einander verschiedene Wege zu besprechen, je nachdem das Eisen in der zu untersuchenden Substanz durch Brom in den Oxydzustand übergeführt und zur Lösung desselben eine Auflösung von Brom in Chlorwasserstoffsäure verwendet, oder die Lösung in Chlorwasserstoffsäure und die Oxydation durch Salpetersäure bewirkt worden ist. Im ersteren Falle digerirt man die zu untersuchende Substanz*) in einer bedeckten Porzellanschale im Wasserbade mit einer Lösung von Brom in Chlorwasserstoffsäure**), erwärmt so lange, bis zwischen Flüssigkeit und Uhrglas keine braunen Dämpfe mehr sichtbar sind und verdampft (bei Gegenwart von Gangart nach vorherigem Abfiltriren derselben) bis zur Trockne. Den trocknen Rückstand übergiesst man nach dem Erkalten mit Bromwasser [etwa 5—10 *cc* ***)], erwärmt die bedeckte Schale

*) Bei der Analyse von Roheisen wende man höchstens 0,4—0,5 *g* und bei der Analyse manganhaltiger Mineralien höchstens 0,7—0,9 *g* an. Diese Quantitäten genügen für die Bestimmung einer jeden, auch noch so geringen Manganmenge. Löst man mehr Substanz auf, so wird die Durchführung der Analyse nur erschwert und ziehen grössere Mengen angewandter Substanz auch den Verbrauch grösserer Quantitäten von Essigsäure (da die zu fällende Flüssigkeit stärker verdünnt werden muss) nach sich.

**) Bei der Analyse von Roheisen geht die Auflösung rascher von Statten, wenn man hierzu Chlorwasserstoffsäure verwendet und nach erfolgter Lösung Brom (in Salzsäure gelöst) hinzufügt.

***) Unterlässt man diese Oxydation, so wird beim nachherigen Fällen des Mangans gewöhnlich etwas rothes Eisenoxydulоxalat mit ausgeschieden. Nach den oben citirten Versuchen von Bunsen und Krieger resultirt aber, beim Glühen eines Gemenges von Eisenoxyd mit Mangancarbonat (beide durch $Na_2C\Theta_3$ gefällt), das Mangan als Oxydoxydul, so dass es demnach nicht unmöglich ist, dass beim Glühen eines Gemenges von $Fe_2\Theta_3$, $Zn\Theta$ und $Mn_2\Theta_3$ ersteres einen Theil des $Mn_2\Theta_3$ in $Mn_3\Theta_4$ überführt, wodurch zu niedrige Resultate erhalten werden würden. Bezüglich kleinerer Mengen von $Fe_2\Theta_3$ kann ich anführen, dass diese Reaction nicht eintritt; ob grössere Mengen von Belang sind, wenn $Zn\Theta$ vorwiegt, soll noch untersucht werden.

einige Minuten im Wasserbade und fügt dann ungefähr die siebenfache Menge der vorhandenen Oxyde (incl. des später hinzuzufügenden Zinkoxyds) an Kaliumoxalat (1 Thl. Kaliumoxalat in 3 Thln. Wasser) hinzu*) und digerirt etwa eine viertel Stunde im Wasserbade. Hierbei geht der grösste Theil des Eisens und alles Mangan als oxalsaures Salz in Auflösung, während ein Theil Eisenoxyd ungelöst zurückbleibt. Um dieses in Lösung zu bringen, kann man entweder tropfenweise verdünnte Essigsäure, unter Umrühren der Flüssigkeit, oder auch verdünnte Chlorwasserstoffsäure hinzufügen. Bei Anwendung von Essigsäure geht das Eisen als Acetat in Lösung; ersetzt man die Essigsäure durch Chlorwasserstoffsäure, so macht diese, unter Bildung von Chlorkalium, Oxalsäure frei, welche das Eisen als Oxalat in Lösung bringt. In beiden Fällen erhält man eine mehr oder weniger intensiv grün gefärbte Flüssigkeit, welche durch Eindampfen so weit concentrirt wird, bis sich die grünen Krystalle des Kalium-Eisenoxalats ausscheiden (auf etwa 20—25 *cc* bei Anwendung von 0,4—0,5 *g* Eisen). Man bringt nun den Inhalt der Schale noch heiss in ein kleines Becherglas von etwa 100 *cc* Inhalt und spült mit kleinen Quantitäten warmen Wassers nach, so dass die Gesammtmenge der zu fällenden Flüssigkeit etwa 40—50 *cc* beträgt, und setzt einige Cubikcentimeter Alkohol hinzu**). Man lässt jetzt aus einer (Gay-Lussac'schen) Bürette die drei- bis vierfache Menge***) des vorhandenen Manganoxyduls an Zinkoxyd, als Chlorid in Lösung, (siehe p. 178 Anmerkung) hinzu. War eine genügende Menge von Kaliumoxalat vorhanden, so löst sich der beim Eintropfen der Zinklösung ent-

*) Wendet man z. B. 0,4 *g* Roheisen an, so würden diese (als reines Eisen angenommen) nicht ganz 0,6 *g* Fe_2O_3 entsprechen. Setzt man in diesem Eisen einen Gehalt von etwa 25% Mangan voraus, so befänden sich etwa 0,13 *g* MnO in Lösung. Nach obigen Angaben würde man zur Fällung dieser Menge 0,4—0,5 *g* ZnO hinzufügen. An Kaliumoxalat wäre demnach: $0,6 + 0,13 + 0,4 = 1,13 . 7$ also etwa 7 *g* oder 21—22 *cc* der Lösung zu nehmen, welche rasch und bequem aus der Gay-Lussac'schen Bürette zugegeben werden können.

**) Durch das Erwärmen des Rückstandes mit Bromwasser wird leicht ein Theil des Mangans zu Oxyd oxydirt, welches durch Alkohol wieder reducirt werden soll.

***) Für die Bestimmung von weniger als 0,1 *g* Manganoxyd fand ich es angenehmer, 0,3—0,4 *g* ZnO, also unter Umständen bedeutend mehr als die vierfache Menge, hinzuzufügen, da das Sammeln geringer Mengen eines schweren krystallinischen Niederschlags mehr Sorgfalt erfordert, als das grösserer Mengen; auch ist ein kleiner Verlust an Niederschlag weniger in's Gewicht fallend.

stehende Niederschlag (unter Bildung von Kalium-Zinkoxalat) zum grössten Theil wieder auf, event. versetzt man noch mit so viel Kaliumoxalat, bis die grösste Menge des Niederschlages verschwunden ist. Dann fügt man unter Umrühren concentrirte Essigsäure und zwar ungefähr so viel, als das Volumen der zu fällenden Flüssigkeit beträgt, hinzu. Die Gesammtquantität Flüssigkeit, welche das Kalium-Eisenoxyd-(Thonerde)oxalat gelöst und den Niederschlag suspendirt enthält, beträgt demnach etwa 80 — 100 *cc.* Lässt man nun das mit einem Uhrglas gut bedeckte Becherglas*) im Sandbade kurze Zeit bei einer Temperatur von 50—60° stehen, so wird der Niederschlag bald schön krystallinisch und die über demselben befindliche Flüssigkeit vollkommen klar.

Hat man nach dem Hinzufügen von Kaliumoxalat zu der eingedampften Eisenlösung Chlorwasserstoffsäure statt Essigsäure zur Lösung des Eisenoxyds verwandt (was keine Vortheile bietet), so muss die durch den Ueberschuss von Salzsäure entstandene Oxalsäure zuerst neutralisirt werden**). Man fügt dann tropfenweise concentrirte Kali- oder Natronlauge hinzu, bis eine geringe Menge von Eisenhydroxyd ungelöst zurückbleibt und verfährt dann wie oben angegeben.

Ist die über dem Mangan-Zinkoxalat stehende Flüssigkeit klar und der Niederschlag in den krystallinischen Zustand übergegangen, was nach etwa einer halben Stunde der Fall ist, so ist f a s t alles Manganoxalat ausgeschieden. Folgende Zahlen mögen hierzu als Beleg dienen***).

*) Ragt der Glasstab über den Rand des Glases hinaus, so entfernt man denselben, da sonst beim längeren Stehen der Flüssigkeit in der Wärme ein Theil verdunstet, wodurch sich leicht das Eisenoxydsalz in grünen Krystallen ausscheidet, welche nicht leicht in Lösung zu bringen sind. Der Niederschlag kann auf diese Art stark eisenhaltig werden und bliebe dann nichts anderes übrig, als denselben nach dem Filtriren wieder zu lösen und die obigen Operationen theilweise zu wiederholen. Ein Auskrystallisiren des Eisenoxydsalzes kann ebenfalls stattfinden, wenn die gefällte Flüssigkeit erkaltet oder die Filtration unterbrochen wird. Diesem lässt sich jedoch leicht vorbeugen, wenn die Flüssigkeit bis zur Filtration auf 50—60° erwärmt gehalten, und falls dieselbe langsam filtrirt, nach jedesmaligem Aufgiessen warm gestellt wird.

**) Ich erwähnte bereits Eingangs, dass saure oxalsaure Salze durch Essigsäure nicht vollständig zersetzt werden.

***) Für diese Bestimmungen, welche gleichzeitig ausgeführt wurden, habe ich die Menge der zum Auswaschen des Niederschlags nothwendigen Flüssigkeit bestimmt; dieselbe betrug im Ganzen 350 *cc.*

Angewandt:			Gefunden:
Manganoxydoxydul.		Eisenoxyd.	Manganoxydoxydul.
0,0892 *g*	+	0,6 *g*	0,0860 *g*
0,1025 «	+	0,6 «	0,1008 «
0,1368 «	+	0,6 «	0,1318 «

Diese Genauigkeit wird für diejenigen Fälle genügen, bei welchen es darauf ankommt, den Mangangehalt einer Substanz in möglichst kurzer Zeit zu bestimmen. Bei den weiter unten mitgetheilten Versuchen wurden die Flüssigkeiten erst nach längerem Stehen, etwa nach 6 Stunden filtrirt. —

Die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit wird klar durch ein Filter abgegossen und nach dem Aufgiessen der letzten Menge Lösung, der Niederschlag mit der Waschflüssigkeit, aus gleichen Volumen concentrirter Essigsäure, Alkohol und Wasser bestehend, übergossen, so dass man sofort decantiren kann, wenn die letzte Menge Eisenlösung abgelaufen ist. Lässt man statt dessen das mit der conc. Lösung von Kalium-Eisenoxalat getränkte Filter eintrocknen, so scheidet sich das Salz krystallinisch aus und kann dann nur noch durch Aufgiessen von Wasser vom Filter entfernt werden. Hat man die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit klar abgegossen, ohne Theile des Niederschlags auf's Filter zu bringen, so ist das nachherige Aufgiessen von Wasser natürlich nicht von Belang; im entgegengesetzten Falle aber wird ein kleiner Verlust an Mangan nicht zu vermeiden sein. Die Filtration der gefällten Flüssigkeit ist die einzige Aufmerksamkeit, welche die Ausführung der Methode erfordert und kommt es also darauf an, Filter und Niederschlag möglichst rasch von der Hauptmenge des Eisensalzes zu befreien*). Das Auswaschen des Niederschlages setzt man so lange fort, bis das Filtrat mit Rhodankalium keine Reaction mehr gibt (was nach 3—4maligem Decantiren, mit jedesmal 10 *cc* Waschflüssigkeit, der Fall ist), bringt dann den Niederschlag auf's Filter, trocknet und glüht**).

*) Dass dieses ohne Schwierigkeit möglich ist, geht wohl daraus hervor, dass ich wiederholt zwölf Bestimmungen gleichzeitig zu Ende geführt habe.

) In Betreff des Glühens ist das in dieser Zeitschrift **16, 316 von mir Gesagte nicht ausser Acht zu lassen. Die oxalsauren Salze dürfen zuerst nur ganz schwach (bei bedecktem Tiegel) erhitzt und darf die Temperatur erst ganz allmählich gesteigert werden. Erhitzt man den Tiegel gleich zum Glühen, so reisst das auftretende Kohlenoxyd Theile des Niederschlages mit sich fort. Sind die Oxalate zersetzt, was bei Gegenwart von Mangan die schwarzbraune Farbe des Rückstandes verräth, so erhitzt man zum Glühen, nimmt den Deckel ab und stellt den Tiegel schräg, so dass die Luft frei hinzutreten kann.

Der geglühte, aus Manganoxyd und Zinkoxyd bestehende Rückstand enthält gewöhnlich noch etwas Kaliumcarbonat (durch Zersetzung des nicht vollständig durch Auswaschen entfernten Kaliumoxalats entstanden), welches beim Glühen einen Theil des Mangans in Kaliummanganat überführt. Würde man dasselbe nicht vor der Titration des Mangans entfernen, so würden die gefundenen Zahlen zu hoch ausfallen, was folgende Resultate darthuen.

Angewandt:			Gefunden:
Manganoxydoxydul.		Eisenoxyd.	Manganoxydoxydul.
0,1330 *g*	+	1,02 *g*	0,1421 *g*
0,0085 «	+	1,63 «	0,0102 «
0,1843 «	+	1,55 «	0,1933 «
0,3279 «	+	3,07 «	0,4124 »

Es ist daher unter allen Umständen rathsam, den Tiegelinhalt nach kurzem Glühen in ein Becherglas zu bringen, den Glührückstand mit heissem Wasser zu übergiessen, auf Zusatz von etwas Alkohol zu digeriren und dann zu filtriren. Der Rückstand wird zur Entfernung der letzten Spuren Alkali mit heissem Wasser ausgewaschen. Die folgenden Versuche wurden in der vorstehenden Art ausgeführt.

Angewandt:			Gefunden:
Manganoxydoxydul.		Eisenoxyd.	Manganoxydoxydul.
0,0022 *g*	+	1,51 *g*	0,0022 *g*
0,0043 «	+	1,79 «	0,00417 «
0,0062 «	+	1,55 «	0,0061 «
0,0128 «	+	1,33 «	0,01293 «
0,0145 «	+	1,39 «	0,01453 «
0,0801 «	+	1,68 «	0,0800 «
0,1160 «	+	0,6 «	0,1162 «
0,1281 «	+	1,43 «	0,1293 «
0,1255 «	+	0,6 «	0,1250 «
0,1788 «	+	0,6 «	0,1790 «
0,1352 «	+	0,6 «	0,1340 «
0,2253 «	+	0,6 «	0,2260 «
0,2811 «	+	2,76 «	0,2800 «
0,3279 «	+	3,07 «	0,3285 «
0,3870 «	+	1,55 «	0,3876 «
0,3954 «	+	2,15 «	0,3960 «
0,4107 «	+	0,92 «	0,4100 «
0,4790 «	+	2,85 «	0,4800 «

Bestimmung von Mangan im Klavierdraht.

Angewandt:	Gefunden:
1 *g*	0,078 % Mn
1 *g* (andere Sorte)	0,092 % «

Mangan im weichen Eisen- (Blumen-) Draht.

Angewandt:	Gefunden:
1 *g*	0,072 % Mn
1 *g* (andere Sorte)	0,252 % «

Mangan in reinem Eisen(?) zur Titerstellung.

Angewandt:	Gefunden:
1 *g*	0,083 % Mn.

Wie oben erwähnt, muss beim Fällen der oxalsauren Salze von Mangan und Zink ungefähr so viel conc. Essigsäure hinzugefügt werden, als das Volumen der zu fällenden Flüssigkeit beträgt. Wird diese Bedingung nicht erfüllt, so fallen die Resultate zu niedrig aus und zwar geht um so mehr Niederschlag in Lösung, je weniger Essigsäure, dem Volumen der gefällten Flüssigkeit entsprechend, zugefügt wurde. Wie sehr in solchen Fällen die gefundenen Werthe variiren können, zeigen die folgenden Bestimmungen.

Angewandt:			Gefunden:
Manganoxydoxydul.		Eisenoxyd.	Manganoxydoxydul.
0,0062 *g*	+	1,52 *g*	0,0028 *g*
0,0543 «	+	1,2 «	0,0427 «
0,1494 «	+	1,6 «	0,1399 «
0,2770 «	+	1,25 «	0,2478 «
0,2811 «	+	2,76 «	0,2004 «
0,3870 «	+	1,55 «	0,3766 «
0,3954 «	+	2,15 «	0,3555 «
0,4790 «	+	2,85 «	0,3800 «

Was nun den zweiten Weg (Lösen der Substanz in Chlorwasserstoffsäure und Oxydation mit Salpetersäure) anbelangt, so fügt man nach erfolgter Lösung in Chlorwasserstoffsäure eine genügende Menge von Salpetersäure hinzu, erwärmt die bedeckte Schale im Wasserbade, bis die Oxydation beendet ist und verdampft zur Trockne. Den trocknen Rückstand befeuchtet man mit ganz verdünnter Salpetersäure, erwärmt kurze Zeit im Wasserbade, fügt die siebenfache Menge von Kaliumoxalat hinzu und löst (nach vorherigem Digeriren in der bedeckten Schale)

den Rückstand auf Zusatz von verdünnter Essigsäure. Die Anwendung der Salpetersäure erfordert nun noch eine Neutralisation der freien Oxalsäure, welche durch Hinzufügen von Kali- oder Natronlauge, bis zur Entstehung eines bleibenden geringen Niederschlags, bewirkt wird. Im Uebrigen verfährt man, wie oben angegeben.

Die nachfolgenden Ergebnisse zeigen, dass auch nach diesem Verfahren genaue Resultate erzielt werden.

Angewandt:			Gefunden:
Manganoxydoxydul.		Eisenoxyd.	Manganoxydoxydul.
0,1110 *g*	+	0,6 *g*	0,0116 *g*
0,1400 «	+	0,6 «	0,1412 «
0,1570 «	+	0,6 «	0,1564 «
0,1534 «	+	0,6 «	0,1540 «
0,1601 «	+	0,6 «	0,1623 «
0,2014 «	+	0,6 «	0,2020 «

Führt man nach erfolgter Lösung der auf Mangan zu untersuchenden Substanz die Chloride (Bromide, Nitrate) von Eisen und Mangan durch Eindampfen mit Schwefelsäure in Sulfate über, so fallen die Resultate zu niedrig aus, gleichgültig, ob man den Ueberschuss an Schwefelsäure durch Erhitzen des Rückstandes oder durch nachherige Neutralisation mit Kalilauge entfernt oder nicht. Die Sulfate werden durch Kaliumoxalat nicht vollständig in oxalsaure Verbindungen übergeführt.

Angewandt:			Gefunden:
Manganoxydoxydul.		Eisenoxyd.	Manganoxydoxydul.
0,1458 *g*	+	0,7 *g*	0,1232 *g*
0,2027 «	+	0,7 «	0,1942 «
0,2318 «	+	0,7 «	0,2108 «
0,2670 «	+	0,6 «	0,2493 «
0,3340 «	+	0,6 «	0,3173 «
0,3915 «	+	0,6 «	0,3615 «

Aehnliche Differenzen entstehen, wenn man den Rückstand der Chloride mit einer Quantität verdünnter Essigsäure (etwa 25 *cc*) übergiesst und im Wasserbade erwärmt, bis Lösung des Rückstandes erfolgt ist. Versetzt man die erhaltene, intensiv roth gefärbte Lösung mit einer genügenden Menge von Kaliumoxalat und verfährt ähnlich wie oben angegeben, so wird ebenfalls nur ein Theil des Mangans in oxalsaures Salz umgewandelt.

Angewandt: Manganoxydoxydul.		Eisenoxyd.	Gefunden: Manganoxydoxydul.
0,0812 g	+	0,75 g	0,0730 g
0,1648 "	+	1,1 "	0,120 "
0,1460 "	+	1,95 "	0,074 "
0,2005 "	+	1,6 "	0,1410 "
0,2430 "	+	1,5 "	0,1943 "
0,4515 "	+	2,25 "	0,350 "

Bei der Ausführung der oben beschriebenen Methode wird man bald finden, dass die Bestimmung von Mangan neben Eisen nunmehr zu den leichtesten Arbeiten der analytischen Chemie gehört und die Anwendung derselben eine bedeutende Zeitersparniss bietet*). Die Methode verspricht aber auch noch eine wesentliche Erleichterung bei vollständigen Analysen von Rohmetallen etc. zu bieten. Dass z. B. bei der Analyse von Roheisen mit der Bestimmung des Mangans auch die von Calcium, Kobalt und Nickel**) verbunden werden kann, ist selbstverständlich. Die Bestimmung von Calcium durch Fällen als Oxalat ist eine allgemein eingeführte Methode; dass die Bestimmung von Kobalt und Nickel wie die des Mangans ausgeführt werden kann, habe ich in einer anderen, in diesem Hefte der Zeitschrift enthaltenen Mittheilung nachgewiesen. Diese drei Körper werden also gleichzeitig mit dem Mangan ausgeschieden und können in der nach Zersetzung des Manganoxyds im Kölbchen befindlichen Flüssigkeit oder in einem aliquoten Theil des Niederschlages selbst getrennt resp. bestimmt werden, nachdem vorher das Zink aus essigsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff ausgeschieden wurde. Aber auch Metalle, welche nach meinen Versuchen***) selbst aus concentrirter Auflösung durch Kaliumoxalat und Essigsäure nicht vollständig gefällt werden können, lassen sich, bei Anwesenheit eines quantitativ genau fällbaren Oxyds, quantitativ abscheiden. So gelingt es z. B. das Kupfer mit dem Mangan resp. Zink abzuscheiden, so dass also auch dieses Metall gleichzeitig mit den oben er-

*) Ich habe wiederholt zwölf Bestimmungen innerhalb zwei Tagen ausgeführt.

**) Bei der Bestimmung von CaO sind jedenfalls die Waschwasser, welche durch Extraction des geglühten Rückstandes (Mn_2O_3, ZnO) erhalten werden, durch Zusatz von Ammoniumoxalat zu prüfen.

Bei Gegenwart von Kobalt wird die für Mangan gefundene Zahl etwas zu hoch ausfallen, was aber selbst für genauere Bestimmungen nicht von Belang sein kann, da die Menge von Kobalt nur sehr gering ist.

***) Ber. d. deutsch. chem. Ges. z. Berlin **10**, 1316; diese Zeitschr. **16**, 470.

wähnten Metallen bestimmt werden kann. Die in dieser Richtung durch Herrn stud. H. Meyer ausgeführten Versuche beziehen sich vorerst auf Bestimmung von Kupfermengen bis zu 0,02 *g* Kupfer und sollen noch weiter ausgedehnt werden.

Es wurde eine ganz verdünnte Auflösung von Kupfersulfat hergestellt und der Gehalt der Lösung mit Hülfe einer Thermosäule bestimmt.

2 *cc* der Lösung lieferten 0,002 *g* met. Kupfer
10 « « « « 0,0111 *g* « «

Es wurden nun 1,4 *g* Eisenoxyd in Chlorwasserstoffsäure gelöst, 10 *cc* der Kupferlösung zugefügt, eingedampft, mit der siebenfachen Menge Kaliumoxalat dann mit $ZnCl_2$ versetzt und genau wie oben angegeben verfahren. Das erhaltene Zinkoxyd wurde in Chlorwasserstoffsäure gelöst und das Kupfer mit Schwefelwasserstoffgas ausgeschieden. Das Schwefelkupfer wurde zuerst mit Salzsäure, welche mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt worden, und dann mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen, schliesslich in Salpetersäure gelöst, das Kupfernitrat durch Eindampfen mit Schwefelsäure in Sulfat übergeführt und das Kupfer elektrolytisch abgeschieden.

Es wurde gefunden:

Platinspirale + Kupfer:	24,8394
Spirale	24,8286
	0,0108 *g* Kupfer.

Das erhaltene Kupfer wurde wiederum gelöst, die Fällung mit Schwefelwasserstoff wiederholt und schliesslich wieder elektrolytisch ausgeschieden.

Gefunden wurde:

Platinspirale + Kupfer:	24,8390
Spirale	24,8285
	0,0105 *g* Kupfer.

1,4 *g* Eisenoxyd plus 20 *cc* der Kupferlösung lieferten:

Spirale + Kupfer:	24,8527
Spirale	24,8295
	0,0232 *g* Kupfer.

Bestimmung des Kupfers im Klavierdraht.

1 *g* Klaviersaitendraht (No. 7) gab:

Spirale + Kupfer:	24,8351
Spirale	24,8308
	0,0043 *g* Kupfer.

1 *g* desselben Drahtes gab:

Spirale + Kupfer:	24,8383
Spirale	24,8340
	0,0043 *g* Kupfer.

Die Bestimmung des Mangans (und der übrigen Metalle) schliesst die Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde in ein und derselben Menge abgewogener Substanz nicht aus. Beide sind in der von dem Mangan- (Zink-, Kobalt-, Nickel-, Kupfer-, Calcium-) oxalat abfiltrirten Flüssigkeit als oxalsaure Verbindungen enthalten und können in der durch Eindampfen concentrirten Flüssigkeit auf Zusatz von Alkohol (und etwas Essigsäure) vollständig als solche ausgeschieden werden. Auch dieser Niederschlag besitzt, wenn man die Flüssigkeit einige Zeit im Sandbade stehen lässt, eine schöne krystallinische Beschaffenheit, so dass Filtration und Auswaschen mit Alkohol gut von Statten geht. Nach dem Glühen des Niederschlages resultiren die beiden Oxyde, gemengt mit Kaliumcarbonat, welches durch Auswaschen mit Wasser leicht entfernt wird.

Endlich scheint es, nach bisherigen Versuchen, möglich zu sein, auch die Phosphorsäure gleichzeitig mit den genannten Oxyden zu bestimmen, ohne dieselbe zuerst mit Ammoniummolybdat zu trennen. Dieselbe lässt sich nämlich in der von den oxalsauren Verbindungen des Eisens und der Thonerde abfiltrirten Flüssigkeit (nach dem Verjagen von Alkohol und Essigsäure) sowohl durch Ammoniummolybdat als auch direct mit Chlormagnesiumlösung nachweisen. Ob diese Trennung quantitativ genau und für alle Fälle anwendbar sein wird, soll noch weiter untersucht werden und behalte ich mir hierüber nähere Mittheilungen vor.

Aachen, 4. Januar 1879.

Quantitative Bestimmung von Kobalt, Nickel und Zink durch Fällung als Oxalate.

Von

Alexander Classen.

Die Ueberführung dieser Metalle in oxalsaure Salze und Abscheidung letzterer bietet den bisherigen Methoden gegenüber verschiedene Vortheile, welche sich kurz dahin zusammen fassen lassen, dass die

Oxalate leichter rein zu erhalten sind, als die durch kaustische oder kohlensaure Alkalien gefällten Hydroxyde oder Carbonate und dass mit der Bestimmung die Möglickeit einer Trennung der genannten Metalle von Eisenoxyd und Thonerde gegeben ist, ohne letztere, wie bisher, als basische Acetate oder Oxydsalze vorher ausscheiden zu müssen.*)

Die Bestimmung von Kobalt, Nickel und Zink durch Fällung als oxalsaure Verbindungen wird ähnlich wie ich dies für die Bestimmung von Mangan**) angegeben habe, ausgeführt. Man fügt zu der möglichst neutralen Auflösung so viel neutrales Kaliumoxalat***) (1 Thl. Kaliumoxalat in 3 Theilen Wasser) bis der anfangs entstandene Niederschlag sich wieder (unter Bildung eines Doppelsalzes) gelöst hat. Dann versetzt man unter Umrühren der Flüssigkeit mit conc. Essigsäure und zwar ungefähr mit so viel, als das Volumen der zu fällenden Flüssigkeit beträgt. Der entstehende voluminöse Niederschlag wird bei einer Temperatur von 50—60° schön krystallinisch †), so dass derselbe nur ein geringes Volumen einnimmt und die Flüssigkeit vollkommen klar erscheint.

Enthält die zu fällende Flüssigkeit freie Säure, so entfernt man dieselbe vorher durch Eindampfen im Wasserbade. Zum Auswaschen des Niederschlages benutzt man ein Gemisch aus gleichen Volumen conc. Essigsäure, Alkohol und Wasser. Um die oxalsauren Verbindungen in Oxyde überzuführen, erhitzt man die trocknen Niederschläge (nach Verbrennen des Filters am Platindraht) im bedeckten Platintiegel zuerst ganz schwach und steigert die Temperatur nach und nach, so dass das entweichende Kohlenoxydgas keine Theile des Niederschlages mit sich fortreisst, und glüht schliesslich bei Luftzutritt. Beim Glühen der oxalsauren Verbindungen von Kobalt und Nickel resultiren, wenn das Glühen bei Luftzutritt nicht längere Zeit fortgesetzt wird, gewöhnlich Kohlenstoff enthaltende Rückstände, wodurch dann die Resultate (freilich nur um ein Geringes) zu hoch gefunden werden.

---

*) Siehe meine Mittheilungen Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **10**, 1316; diese Zeitschrift **16**, 471 und dieses Heft der Zeitschrift: Trennung des Eisenoxyds und der Thonerde von Mangan.

) Diese Zeitschrift **16, 315.

***) Das Kaliumoxalat kann weder durch Hydroxalat noch durch Oxalsäure ersetzt werden, da die sauren Doppelverbindungen dieser Metalle sich durch Essigsäure nur theilweise zersetzen lassen.

†) Das Nickeloxalat macht hiervon eine Ausnahme; der Niederschlag scheidet sich in der Wärme jedoch gut aus.

Bei ungenügendem Auswaschen der oxalsauren Verbindungen sind die erhaltenen Oxyde mit Kaliumcarbonat verunreinigt, welches sich leicht zu erkennen gibt, wenn man den Rückstand mit Wasser übergiesst und mit Lackmuspapier prüft. Reagirt der Rückstand alkalisch, so bringt man denselben in ein Becherglas, übergiesst mit heissem Wasser, digerirt einige Zeit im Wasser- oder Sandbade, und entfernt die letzten Reste von Alkali in dem abfiltrirten Niederschlag durch Auswaschen mit heissem Wasser.

Nickel und Zink können als Oxyde (NiO, ZnO) gewogen werden; das Kobaltoxyd wird im Wasserstoffstrome reducirt und als metallisches Kobalt bestimmt. *)

Analytische Belege. **)

Bestimmung von Kobalt.

Zur Darstellung von reinem metallischem Kobalt wurde reines krystallisirtes Kobaltchlorür mit reiner Oxalsäure im Ueberschuss versetzt und längere Zeit gelinde erwärmt, bis der Niederschlag in den krystallinischen Zustand übergegangen war. Das erhaltene rothe Kobaltoxalat wurde filtrirt, mit der erwähnten Waschflüssigkeit ausgewaschen und nach dem Trocknen in einer Platinschale längere Zeit geglüht. Der Rückstand wurde mit Wasser ausgekocht, filtrirt, ausgewaschen und schliesslich im Wasserstoffstrome bis zum constanten Gewicht geglüht. Das erhaltene metallische Kobalt hinterliess nach dem Auflösen eine unbestimmbare Menge von Kohlenstoff.

I. 0,0665 *g* Kobalt wurden durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure in Kobaltchlorür übergeführt, die Lösung zur Trockne verdampft und die wässerige Auflösung des Rückstandes wie oben angegeben behandelt.

		Erhalten wurden:
I.		0,0660 *g*
II.	0,0624 *g* Kobalt lieferten	0,0614 «
III.	0,0635 « « «	0,0630 «
IV.	0,0674 « « «	0,0668 «
V.	0,1432 « « «	0,1428 «
VI.	0,1565 « « «	0,1555 «

*) Meine quantitative Analyse p. 9.

**) Da ich bei einer späteren Mittheilung nochmals auf die Bestimmung dieser Metalle (bei Gegenwart von Eisenoxyd und Thonerde) zurückkommen muss, so mögen die nachfolgenden Belege vorerst genügen.

Fällung von Kobalt bei Anwesenheit von Chlorammonium, Chlorkalium und Natriumacetat.

Es wurde eine gewogene Menge metallisches Kobalt in Chlorwasserstoffsäure gelöst und das erhaltene Kobaltchlorür auf ein bestimmtes Volumen mit Wasser verdünnt.

10 *cc* dieser Lösung enthielten 0,0655 *g* Kobalt.

Zu den folgenden Versuchen wurden jedesmal 10 *cc* der Kobaltlösung mit 50 *cc* Wasser, 5 *cc* Kaliumoxalat und abwechselnden Mengen der obigen Salzlösungen versetzt.

Kobaltchlorür	+ Chlorammonium (1:6)	Erhalten:
10 *cc* (0,0655 *g* Kobalt)	10 *cc*	0,0600 *g* Kobalt
«	20 «	0,056 « «
«	30 «	0,0512 « «
«	+ Chlorkalium (1 : 12)	
«	10 *cc*	0,0632 *g* Kobalt
«	20 «	0,0624 « «
«	30 «	0,0600 « «
«	+ Natriumacetat (1 : 10)	
«	10 *cc*	0,0650 *g* Kobalt
«	20 «	0,0647 « «
«	30 «	0,0640 « «

Bestimmung von Nickel.

Nickeloxalat (wie das Kobaltsalz dargestellt) wurde durch Erhitzen in Nickeloxydul (NiΘ) übergeführt.

I.	0,0445 *g* NiΘ als Chlorür und wie oben angegeben gefällt, gaben	0,0445 *g* NiΘ
II.	0,0402 *g* NiΘ lieferten	0,0400 « «
III.	0,0525 « « «	0,0528 « «
IV.	0,0484 « « «	0,0478 « «
V.	0,0624 « « «	0,0630 « «
VI.	0,0686 « « «	0,0682 « «

Zur Feststellung des Einflusses von Chlorammonium, Chlorkalium und Natriumacetat wurde wie beim Kobalt verfahren.

Nickelchlorür	+ Chlorammonium (1 : 6)	Erhalten:
10 *cc*	10 *cc*	0,0420 *g* NiΘ
(0,0405 *g* NiΘ)	20 «	0,040 « «
«	30 «	0,0404 « «

Nickelchlorür	+ Chlorkalium (1 : 12)	Erhalten:
(0,0405 g NiO)	10 cc	0,0406 g NiO
10 cc	20 «	0,0403 « «
«	30 «	0,0403 « «
«	+ Natriumacetat (1 : 10)	
«	10 cc	0,0405 « «
«	20 «	0,0398 « «
«	30 «	0,0388 « «

Bestimmung von Zink.

Das angewandte Zinkoxyd wurde ebenfalls durch Glühen des oxalsauren Salzes erhalten und durch Lösen in Chlorwasserstoffsäure in Chlorid übergeführt.

I.	0,0695 g ZnO gaben	. . .	0,0694 g ZnO
II.	0,0723 « « «	. . .	0,0722 « «
III.	0,0924 « « «	. . .	0,0925 « «
IV.	0,1365 « « «	. . .	0,1364 « «
V.	0,1425 « « «	. . .	0,1420 « «
VI.	0,1528 « « «	. . .	0,1529 « «

Zinkchlorid	+ Chlorammonium (1 : 6)	Erhalten:
10 cc	10 cc	0,0935 g ZnO
(0,0938 g ZnO)	20 «	0,0918 « «
«	30 «	0,0910 « «
«	+ Chlorkalium (1 : 12)	
«	10 cc	0,0938 « «
«	20 «	0,0937 « «
«	30 «	0,0940 « «
«	+ Natriumacetat (1 : 10)	
«	10 cc	0,0936 « «
«	20 «	0,0940 « «
«	30 «	0,0934 « «

Aachen, den 4. Januar 1879.

Zur Trennung des Mangans von Zink.

Von

Alexander Classen.

Zur quantitativen Bestimmung von Mangan hat Herr Tamm*) die Abscheidung als Manganoxydulcarbonat (auf Zusatz von Chlorammonium durch Ammoniumcarbonat) empfohlen, eine Methode, welche nach den Versuchen des Herrn Professor Fresenius**) genaue Resultate gibt. Diese Methode ist von Herrn Tamm***) auch zur Trennung des Mangans von Zink in Vorschlag gebracht und wiederholt von mir versucht worden, ohne indess die erwarteten Resultate ergeben zu haben. Dass die Methode keine quantitative Scheidung des Mangans von Zink gestattet, davon kann man sich leicht überzeugen, wenn man in der neutralen Lösung des Metallchlorides das Mangan nach Herrn Tamm fällt, den Niederschlag mit heissem Wasser auswäscht und dann mit einer concentrirten Lösung von Ammoniumcarbonat übergiesst. Es lässt sich dann in dem Filtrate das Zink mit Leichtigkeit nachweisen. Es gelingt aber nicht, dem Niederschlage das Zink vollständig zu entziehen, denn setzt man das Extrahiren mit Ammoniumcarbonat so lange fort, bis das Filtrat mit Schwefelammonium keine Reaction mehr gibt, löst dann den Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure und wiederholt die Trennung, so lässt sich im Filtrate wiederum Zink nachweisen. Es wird ebensowenig eine vollständige Trennung der beiden Metalle nach dieser Methode bewirkt, wenn man das wohl ausgewaschene Mangancarbonat in Chlorwasserstoffsäure auflöst und die Trennung wiederholt. Der Niederschlag enthält stes noch etwas Zinkcarbonat. Letzteres bildet sich offenbar beim längeren Stehen der Flüssigkeit in der Wärme; wäre es möglich, das Mangancarbonat gleich nach dem Versetzen mit Chlorammonium und Ammoniumcarbonat zu filtriren, so würde die Methode jedenfalls anwendbar sein. Eine sofortige Filtration ist aber nicht möglich, da die Abscheidung des Niederschlages längeres Stehen in der Wärme bedarf und in Lösungen, welche nur wenig Mangan enthalten, die Fällung erst nach einiger Zeit eintritt.

Die folgenden Versuche mögen die Richtigkeit des Gesagten darthun.

---

*) Chem. News. Vol. 26. N. 661 p. 37.

**) Diese Zeitschrift 11, 425.

***) Fresenius, Quantitative Analyse, 6. Aufl. p. 575.

I. Einmalige Trennung des Mangans von Zink.

Angewandt:		Gefunden:
Manganoxydoxydul	+ Zinkoxyd	Manganoxydoxydul
0,0543 *g*	0,6188 *g*	0,0665 *g*
0,1330 «	0,4568 «	0,1598 «
0,1281 «	0,4569 «	0,1680 «
0,1494 «	0,2099 «	0,1948 «
0,2811 «	0,6775 «	0,3595 «

II. Zweimalige Trennung des Mangans von Zink.

Angewandt:		Gefunden:
Manganoxydoxydul	+ Zinkoxyd	Manganoxydoxydul
0,0145 *g*	0,3355 *g*	0,0186 *g*
0,0027 «	0,1880 «	0,0026 «
0,0062 «	0,3191 «	0,0076 «
0,0085 «	0,3473 «	0,0145 «
0,0043 «	0,2754 «	0,0064 «

Hat man in einer Flüssigkeit nur Mangan neben Zink zu bestimmen, so empfiehlt sich hierzu das von mir zur Bestimmung des Mangans empfohlene Verfahren. Man scheidet beide Metalle als oxalsaure Verbindungen ab, bestimmt das Gewicht von $Mn_2 O_3 + Zn O$ und titrirt das erstere mit Natriumhyposulfit.

Aachen, den 4. Januar 1879.

Ueber Wasseranalyse.

Von

E. Bohlig.

Im 17. Bd. dieser Zeitschrift (S. 301 ff.) habe ich den Nachweis zu liefern gesucht, dass das seitherige Princip der Zusammenstellung der Wasseranalysen ein unrichtiges sei, weil der analytische Befund des gekochten Wassers in den meisten Fällen nur einen zersetzten Zustand desselben repräsentire, von welchem aus Rückschlüsse auf die ursprüngliche Constitution natürlich unzulässig sind.

Durch zahlreiche Versuche habe ich mit Sicherheit constatirt, dass wenig über 100° Magnesiumsulfat und Calciumcarbonat sich umsetzen in

Magnesiumcarbonat und Calciumsulfat. Der Grund hierzu liegt nicht in der grösseren Unlöslichkeit eines der neugebildeten Salze [Calium-carbonat ist das unlöslichste], sondern einzig und allein in der grösseren Verwandtschaft des Calciumoxyds gegenüber der Magnesia zur Schwefelsäure.

In einer Lösung mit äquivalenten Mengen Schwefelsäure, Kalk, Magnesia und überschüssiger Kohlensäure kann die Gruppirung gar nicht zweifelhaft sein; die stärkere Säure bemächtigt sich des stärkeren Kalks, die schwächere Magnesia verbleibt der Kohlensäure.

Diese Verwandtschafts-Verhältnisse erleiden nur dann eine Aenderung, wenn unterhalb und bis zu 100° C. hin die freie Kohlensäure auf irgend eine Weise entfernt wird.

In diesem Falle gibt die unlöslichste unter den möglichen Verbindungen, das Calciumcarbonat, den Ausschlag; es entsteht dieses Salz und es bildet sich Magnesiumsulfat. Ich habe hierauf eine allgemeine Wasserreinigung gegründet und bediene mich des Magnesiahydrats, welches schon bei gewöhnlicher Temperatur die freie Kohlensäure rasch zu Magnesium-Monocarbonat bindet, wodurch die Zersetzung der Kalksalze bewirkt wird.

Wird die freie Kohlensäure durch blosses Kochen aus den Wassern zu entfernen gesucht, so treten zwar in den meisten Fällen anfangs dieselben Erscheinungen auf, d. h. bei genügendem Gehalt an Magnesia wird alle Kohlensäure und aller Kalk als Calciumcarbonat ausgefällt. Bei fortgesetztem Kochen, namentlich solcher Wasser, deren Salzgehalt [Kochsalz, Bittersalz etc.] erhöhend auf den Siedepunkt einwirken muss, macht sich die grössere Verwandtschaft des Kalkes zur Schwefelsäure wieder geltend, unterstützt durch den Umstand, dass in diesen Hitzegraden unter weiterem Kohlensäure-Verlust sehr basisches Magnesiumcarbonat sich zu bilden strebt, welches an sich fast ebenso unlöslich ist wie das Calciumcarbonat.

Von diesen interessanten Thatsachen kann man sich leicht überzeugen, wenn man eine mässig concentrirte Bittersalzlösung mit Calciumcarbonat im Kolben anhaltend kocht und die Dämpfe in Kalkwasser leitet. Mit den abziehenden Wasserdämpfen entweicht eine Menge Kohlensäure; ein Theil Kalk tritt an die Schwefelsäure, geht als Gyps in Lösung und der Niederschlag enthält beträchtliche Mengen der sehr unlöslichen basisch kohlensauren Magnesia, welche bei steigendem Siedepunkt sogar sämmtliche Kohlensäure verliert, wie im Dampfkesselwasser.

Es hat deshalb nichts Auffälliges, wenn die starken Bitterwasser

(z. B. Hunyadi-János) jene basisch kohlensaure Magnesia beim Kochen direct abscheiden; einmal kann in diesen Wassern sämmtliche Kohlensäure an Magnesia gebunden*) oder frei sein und zum andern würde einer Gypszersetzung durch Magnesiumcarbonat noch die durch den hohen Kochsalz- u. Glaubersalzgehalt dieser Wasser bedeutend vermehrte Löslichkeit des Calciumcarbonats hindernd im Wege stehen.

Werden diese Wasser unterhalb der Kochhitze mittelst Magnesiahydrats ihrer freien Kohlensäure beraubt, so findet auch hier eine Umsetzung d. h. Abscheidung von Calciumcarbonat statt, wenn auch unvollständig wegen beregter Löslichkeit letzterer Verbindung in diesen an Alkalisalz reichen Medien.

Es bliebe noch der Einwand übrig, dass das aus diesen Wassern kochend ausgeschiedene Magnesiumcarbonat beim Erkalten zersetzend auf den Gyps wirken müsse. Wir haben aber gesehen, dass das ausgeschiedene basische Magnesiumcarbonat an Unlöslichkeit dem Calciumcarbonat kaum nachsteht, so dass jede Veranlassung fehlt, die bestehende grössere Verwandtschaft zwischen Schwefelsäure und Kalk aufzuheben. Je anhaltender und höher die Hitze, desto basischer und unlöslicher wird das Magnesiumcarbonat; diejenige basische Verbindung, welche entsteht, wenn man Magnesiahydrat in Wasser vertheilt und kochend [mittelst Dampfstrahls] Kohlensäure, selbst im Ueberschuss einleitet, zersetzt Kalksalze noch sehr leicht. Bei wiederholten Versuchen im Grossen fand ich die Löslichkeit dieses basischen Magnesiumcarbonats noch zu 6—4 Th. (als Magnesia) auf 100000 Th. Wasser.

Nach dem Gesagten ist es keinem Zweifel mehr unterworfen, dass man beim seitherigen Kochen der Wasser zum Zweck der Entscheidung, ob die gefundene Magnesia als Sulfat, Chlorid, Nitrat oder als Carbonat vorhanden sei, in arger Täuschung befangen war, da es nur die von Gyps freien Dolomitwasser und die erwähnten starken Bitterwasser sind, welche kochend ihren Gehalt an Magnesiumcarbonat ausscheiden können, während alle andern natürlichen Wasser dies nicht können.

Es geht aber weiter noch die wichtige Thatsache hervor, dass alle natürlichen Wasser die Magnesia nur als Carbonat enthalten können, wenn deren Menge nicht grösser ist, als erforderlich zum Sättigen des

*) Vergl. meine Mittheilung über den alkalisch reagirenden Bestandtheil des Wassers der Hunyadi-János-Bittersalzquellen bei Budapest, d. Zeitschrift **17**, 461. R. F.



Normalsäure-Titers der Wasser. Erst die diesen Titer überschreitende Magnesia-Menge ist an stärkere Säuren gebunden.

Es ist mit andern Worten durch nichts gerechtfertigt, in der seitherigen Weise in den Wassern Magnesiumsulfat, -Chlorid oder -Nitrat neben kohlensaurem Kalk anzunehmen.

Wenn beispielsweise ein Wasser enthält

2,6 Aequiv. kohlens. Erden
3,8 « Total-Kalk
0,8 « « -Magnesia,

so ist demzufolge die wirkliche Zusammensetzung desselben

0,8 Aequiv. kohlens. Magnesia
1,8 « « Kalk
2,0 « Gyps und sonstige Kalksalze.

Setzt man diesem Wasser 1,8 Aequiv. Magnesiumsulfat oder -Chlorid etc. hinzu, so muss nunmehr die Zusammensetzung sein:

2,6 Aequiv. kohlens. Magnesia
3,8 « Kalksalze (Gyps, Chlorcalcium etc.).

Dass dem so ist, lässt sich mit Sicherheit aus folgender Thatsache schliessen.

Versetzt man das Wasser *vor dem Magnesia-Zusatz* mit so viel Kalkwasser, dass die Erdcarbonate nun als sogenannte Bicarbonate vorhanden sind, ohne überschüssige Kohlensäure, so entsteht sofort eine Trübung und Niederschlag von Calciumcarbonat; macht man indess diesen Zusatz von Kalkwasser erst nachdem in dem Wasser die entsprechende Menge Magnesiumsulfat gelöst worden ist, so erfolgt nicht die geringste Veränderung, selbst dann nicht, wenn der Kalkwasserzusatz so weit vermehrt wird, dass die Erden nur als Sesquicarbonate vorhanden sein können. Durch den Zusatz des *Magnesiasalzes* erfolgt sofort dessen Umsetzung mit dem gelösten Calciumcarbonat in die entsprechende Menge Gyps und Magnesiumcarbonat, welches letztere Sesquicarbonat die Kalksalze *nicht* zu zersetzen vermag.

Für die Uebereinstimmung der Wasseranalysen wäre es von nicht zu unterschätzendem Werthe, wenn sich dieses Princip der Zusammenstellung allgemeine Geltung verschaffen würde, wozu das eben Mitgetheilte beizutragen bestimmt sein soll.

Neue Methode zur Untersuchung der Butter auf fremde Fette.

Von

Dr. J. Koettstorfer.

Die Untersuchungen der Butter nach Hehner's Methode*) lehren uns, dass dieser Körper eine weit grössere Menge von fetten Säuren mit dem Kohlenstoffgehalt von C_{10} abwärts enthält, als man bisher angenommen hat. Da die meisten übrigen Fettsubstanzen nur höhere fette Säuren enthalten und die niederen fetten Säuren ein kleineres Molekulargewicht besitzen als erstere, so muss Butter mehr Moleküle von Säuren enthalten, als die gleiche Gewichtsmenge eines anderen Fettes, und es dürfte nach dem Obigen der Unterschied in der Anzahl der Moleküle ein ziemlich bedeutender sein.

Es liegt daher der Gedanke nahe, in der Butter und in anderen Fetten die Anzahl der Aequivalente der vorhandenen Säuren durch die Quantität von KHO mittelst Titrirens zu bestimmen, welche zur vollkommenen Verseifung derselben benöthigt wird, und die Differenz der gefundenen Kalimengen zur Unterscheidung der Butter von anderen Fettsubstanzen zu verwenden.

In der That ist diese Differenz, wie die weiter unten angeführten Versuche zeigen, eine derartige, dass sie zur Erkennung von gefälschter Butter ebenso geeignet erfunden werden dürfte, als der Unterschied der in Wasser unlöslichen Fettsäuren in der Butter und den anderen Fetten. Vor der Hehner'schen Methode hat diese neue Art, Butter zu prüfen, den Vorzug der Einfachheit und der raschen Ausführbarkeit, indem eine Probe in einer halben Stunde beendet sein kann, wenn die dazu nöthigen titrirten Lösungen vorbereitet sind.

Die Anwendung der Titrir-Analyse bei Butter-Untersuchungen ist zwar nicht neu. W. Heintz und Dupré**) haben als Modification des Hehner'schen Verfahrens schon vorgeschlagen, die in Wasser löslichen Säuren der Butter zu titriren. Nach meiner Methode jedoch, die auf einem andern Princip beruht, werden sämmtliche in einem Fette vorhandenen Säuren durch Titriren bestimmt.

Die Ausführung des neuen Verfahrens erfordert eine titrirte Salzsäure und eine titrirte weingeistige Kalilösung. Ich nehme bei meinen

*) Diese Zeitschrift **16**, 145 und **17**, 151, 287.

) Diese Zeitschrift **17, 160.

Versuchen $^{1}/_{2}$ Normalsalzsäure und eine Auflösung von KHΘ in höchst rectificirtem Weingeist von ungefähr derselben Concentration. Als Indicator wende ich eine sehr verdünnte weingeistige Lösung des von Dr. E. Luck*) empfohlenen Phenol-Phtaleïns an, von welcher ich beim Titriren stets die gleiche Menge zusetze.

Die Bestimmung der Fette geschieht in folgender Weise:

Man wäge 1 bis 2 *g* eines durch Umschmelzen und Filtriren gereinigten Fettes in einem ungefähr 70 *cc* fassenden hohen Becherglas, setze 25 *cc* titrirter Kalilösung hinzu und erwärme es in einem Wasserbade. Kommt der Weingeist nahe zum Sieden, so wird mit einem Glasstäbchen umgerührt, bis sich das Fett vollständig aufgelöst hat, wozu kaum 1 Minute erforderlich ist. Man spüle dann das Glasstäbchen mit Weingeist in das Becherglas ab und lege jenes an einen gesicherten Ort; das Becherglas aber bedecke man mit einem Uhrglas und erwärme dasselbe 15 Minuten lang derart, dass der Weingeist nicht zum stark wallenden Kochen kommt. Nach Ablauf der Viertelstunde wird das Uhrglas mit Weingeist in das Becherglas abgespült und entfernt, und die weingeistige Lösung mit dem obigen Glasstäbchen noch eine Minute umgerührt, damit auch die dem Stäbchen etwa noch anhängenden Fetttheilchen verseift werden. Man versetze hierauf die vom Wasserbade weggenommene Lösung mit 1 *cc* weingeistigem Phenol-Phtaleïn und titrire mit $^{1}/_{2}$ Normalsalzsäure zurück. Die Grenze der Neutralisation ist sehr scharf und wird die Flüssigkeit beim Uebergang in die saure Reaction rein gelb gefärbt.

Aus der Differenz der Salzsäure, welche 25 *cc* Kalilösung entspricht, und der beim Rücktitriren verbrauchten Säure berechnet man die Menge des KHΘ, welches durch die Säuren des Fettes gebunden worden ist.

In Bezug auf die Dauer des Erwärmens habe ich mich wiederholt überzeugt, dass 5 Minuten, wie Hehner vorgeschlagen hat, namentlich bei der Butter zur Verseifung nicht immer hinreichend sind, dass aber eine Viertelstunde Erwärmens die Fette stets vollkommen verseift und zu übereinstimmenden Resultaten führt.

Da sich der Titer einer weingeistigen Kalilösung bei Zutritt der Luft besonders beim Erwärmen zufolge der stattfindenden Oxydation des Weingeistes etwas, wenn auch nicht bedeutend, verringert, so ist es rathsam, bei Feststellung des Titers derselben 25 *cc* davon 15 Minuten

*) Diese Zeitschrift **16**, 332.

lang, wie oben bei der Bestimmung der Fette, auf dem Wasserbade zu erwärmen und erst dann mit $^1/_2$ Normalsalzsäure zu titriren. Die Differenz zwischen der ungekochten und der erwärmten Kalilösung beträgt ungefähr $^1/_{10}$ *cc* $^1/_2$ Normalsalzsäure. Um die gleiche Menge nimmt der Titer der Kalilösung in 5—6 Tagen durch die Oxydation des Weingeistes bei gewöhnlicher Temperatur ab, daher es gerathen ist, von Zeit zu Zeit die Kalilösung zu controliren.

Titrirte Schwefelsäure lässt sich anstatt der Salzsäure nicht gut verwenden, weil sich beim Rücktitriren mit Schwefelsäure ein in Weingeist unlöslicher Niederschlag von K_2SO_4 bildet, wodurch die Endreaction weniger deutlich wird.

Die Sättigungscapacität der in einem Fette enthaltenen Säuren könnte man durch die Angabe der Procente von KHO ausdrücken, welche dasselbe zur Verseifung benöthigt. Da aber, wie die unten angeführten Versuche zeigen, die Fehler der Analyse von mehreren Proben desselben Fettmusters die erste Decimale meistens nicht alteriren, so dürfte es zweckmässiger sein, dieselbe in eine ganze Zahl zu verwandeln und die Menge des verbrauchten KHO auf 1000 Gewichtstheile Fett zu berechnen. Ich gebe daher in den nachfolgenden Versuchen die Milligramme KHO an, durch welche 1 *g* Fett verseift wird.

Butterproben aus der Umgebung von Fiume.

	Subst.	Verseiftes KHO	auf 1 *g* Fett *mg* KHO
1. Subst.	1,224 *g*.	0,27868 *g*	227,7
« «	1,520 «	0,34584 «	227,5
« «	1,4145 *g*.	0,32119 «	227,1
« «	1,236 *g*.	0,28101 «	227,4
« «	1,317 «	0,29827 «	226,9
		Mittel auf 1 *g* Fett	227,3 *mg* KHO.
2. Subst.	1,171 *g*.	0,26645 *g*	227,5
« «	1,398 «	0,31712 «	226,8
		Mittel auf 1 *g* Fett	227,2 *mg* KHO.
3. Subst.	1,436 *g*.	0,32411 *g*	225,9
« «	1,481 «	0,33401 «	225,5
		Mittel auf 1 *g* Fett	225,7 *mg* KHO.
4. Subst.	1,403 *g*.	0,32556 *g*	232,0
« «	1,257 «	0,29266 «	232,8
« «	1,237 «	0,28741 «	232,4
		Mittel auf 1 *g* Fett	232,4 *mg* KHO.

5. Subst. 1,451 *g*. Verseiftes KHΘ 0,32847 *g* = auf 1 *g* Fett 226,4 *mg* KHΘ.

« « 1,562 « « « 0,35293 *g* = « « « 226,0 « «

« « 1,470 « « « 0,33080 « = « « « 225,8 « «

Mittel auf 1 *g* Fett 226,1 *mg* KHΘ.

6. Subst. 1,644 *g*. Verseiftes KHΘ 0,36546 *g* = auf 1 *g* Fett 222,3 *mg* KHΘ.

« « 1,898 « « « 0,42137 « = « « « 222,0 « «

Mittel auf 1 *g* Fett 222,2 *mg* KHΘ.

7. Subst. 1,885 *g*. Verseiftes KHΘ 0,42632 *g* = auf 1 *g* Fett 226,2 *mg* KHΘ.

« « 1,726 « « « 0,39137 « = « « « 226,8 « «

Mittel auf 1 g Fett 225;5 *mg* KHΘ.

8. Subst. 1,870 *g*. Verseiftes KHΘ 0,41447 *g* = auf 1 *g* Fett 221,6 *mg* KHΘ.

« « 1,855 « « « 0,41176 « = « « « 222,0 « «

Mittel auf 1 *g* Fett 221,8 *mg* KHΘ.

9. Subst. 1,731 *g*. Verseiftes KHΘ 0,39691 *g* = auf 1 *g* Fett 229,3 *mg* KHΘ.

« « 1,759 « « « 0,40448 « = « « « 229,9 « «

Mittel auf 1 *g* Fett 229,6 *mg* KHΘ.

10. Subst. 1,554 *g*. Verseiftes KHΘ 0,36002 *g* = auf 1 *g* Fett 231,7 *mg* KHΘ.

« « 1,744 « « « 0,40273 « = « « « 230,9 « «

Mittel auf 1 *g* Fett 231,3 *mg* KHΘ.

11. Rindsschmalz aus sicherer Quelle von Oberösterreich bei Fütterung mit grünem Klee. September.

Subst. 1,966 *g*. Verseiftes KHΘ 0,43534 *g* = auf 1 *g* Fett 221,4 *mg* KHΘ.

« 1,524 « « « 0,33764 « = « « « 221,6 « «

« 0,662 « « « 0,14665 « = « « « 221,5 « «

Mittel auf 1 *g* Fett 221,5 *mg* KHΘ.

12. Rindsschmalz aus derselben Quelle und bei gleicher Fütterung. October.

Subst. 1,571 *g*. Verseiftes KHΘ 0,35235 *g* = auf 1 *g* Fett 224,3 mg KHΘ.

« 1,716 « « « 0,38526 « = « « « 224,5 « «

Mittel auf 1 *g* Fett 224,4 *mg* KHΘ.

13. Rindsschmalz aus derselben Quelle bei Fütterung mit Heu. November.

Subst. 1,585 *g*. Verseiftes KHΘ 0,35352 *g* = auf 1 *g* Fett 223,0 *mg* KHΘ.

« 1,744 « « « 0,38992 « = « « « 223,6 « «

Mittel auf 1 *g* Fett 223,3 *mg* KHΘ.

Rechnet man Rindsschmalz zur Butter, so schwankt in den 13 Bestimmungen die Menge des zur Verseifung nothwendigen KHΘ zwischen 221,5 und 232,4 *mg* auf 1 *g* Fett und beträgt die Differenz 10,9 *mg*.

Dr. W. Fleischmann*) hat als Grenzen der in Wasser unlöslichen Säuren der Butter 85,79 % und 89,73 % gefunden. Vergleicht man diese Variationen in den Buttersorten mit den nach meiner Methode gefundenen, so stimmen sie beinahe überein; denn

221,5 : 232,4 = 85,79 : 90,01.

Zur Vergleichung mit der Butter wurden die Fette, welche zur Verfälschung von Rindsschmalz oder zur Erzeugung von Kunstbutter verwendet werden, untersucht. Sie enthalten gewöhnlich Stearin, Oleïn und Palmitin. Nach der Berechnung bindet

1 *g*	Stearin	188,8 *mg*	KHΘ,
«	Oleïn	190,0 «	«
«	Palmitin	208,0 «	«

Es liess sich daher erwarten, dass derartige Fette geringere Mengen von KHΘ zur Verseifung benöthigen als die Butter. Dies zeigen auch die nachfolgenden Bestimmungen.

14. Rindstalg im Laboratorium ausgelassen.

Subst.	Verseiftes KHΘ		auf 1 *g* Fett
1,269 *g*.	0,24985 *g*	=	196,9 *mg* KHΘ.
« 1,449 «	« « 0,28421 «	=	« « « 196,1 « «
« 1,507 «	« « 0,29644 «	=	« « « 196,7 « «
« 1,909 «	« « 0,37448 «	=	« « « 196,2 « «
			Mittel auf 1 *g* Fett 196,5 *mg* KHΘ.

15. Käufliches Unschlitt.

Subst.	Verseiftes KHΘ		auf 1 *g* Fett
1,820 *g*.	0,35788 *g*	=	196,6 *mg* KHΘ.
« 1,414 «	« « 0,27839 «	=	« « « 196,9 « «
« 1,631 «	« « 0,32119 «	=	« « « 196,9 « «
			Mittel auf 1 *g* Fett 196,8 *mg* KHΘ.

16. Schweinefett aus Nierenfett, im Laboratorium ausgelassen.

Subst.	Verseiftes KHΘ		auf 1 *g* Fett
1,404 *g*.	0,27480 *g*	=	195,7 *mg* KHΘ.
« 1,344 «	« « 0,26354 «	=	« « « 196,1 « «
« 1,658 «	« « 0,32440 «	=	« « « 195,7 « «
			Mittel auf 1 *g* Fett 195,8 *mg* KHΘ.

*) Diese Zeitschr. **17**, 300.

17. Schweinefett aus ungeräuchertem Speck, im Laboratorium ausgelassen.

Subst. 1,544 *g*. Verseiftes KHΘ 0,30256 *g* = auf 1 *g* Fett 196,0 *mg* KHΘ.
« 1,791 « « « 0,35031 « = « « « 195,6 « «
« 1,751 « « « 0,34245 « = « « « 195,6 « «

Mittel auf 1 *g* Fett 195,7 *mg* KHΘ.

18. Käufliches Schweinefett, angeblich amerikanisches.

Subst. 1,896 *g*. Verseiftes KHΘ 0,36982 *g* = auf 1 *g* Fett 195,1 *mg* KHΘ.
« 1,991 « « « 0,38963 « = « « « 195,7 « «

Mittel auf 1 *g* Fett 195,4 *mg* KHΘ.

19. Hammeltalg im Laboratorium ausgelassen.

Subst. 1,608 *g*. Verseiftes KHΘ 0,31653 *g* = auf 1 *g* Fett 196,9 *mg* KHΘ.
« 1,706 « « « 0,33604 « = « « « 197,0 « «

Mittel auf 1 *g* Fett 197,0 *mg* KHΘ.

20. Olivenöl.

Subst. 1,647 *g*. Verseiftes KHΘ 0,31653 *g* = auf 1 *g* Oel 192,2 *mg* KHΘ.
« 1,703 « « « 0,32644 « = « « « 191,7 « «
« 1,309 « « « 0,25068 « = « « « 191,5 « «

Mittel auf 1 *g* Oel 191,8 *mg* KHΘ.

21. Rüböl.

Subst. 2,024 *g*. Verseiftes KHΘ 0,36080 *g* = auf 1 *g* Oel 178,3 *mg* KHΘ.
« 1,593 « « « 0,28508 « = « « « 179,0 « «

Mittel auf 1 *g* Oel 178,7 *mg* KHΘ.

Die grösste Menge des zur Verseifung nothwendigen KHΘ beträgt in den vorstehenden Bestimmungen auf 1 *g* Fett 197 *mg* und die Differenz von der Butter ist gross genug, um dieselbe zur ungefähren Berechnung der Procente der Verfälschungen von Butter zu benutzen. Z. B. hierorts wird Rindsschmalz häufig mit Schweinefett versetzt. Zwei in Fiume gekaufte Rindsschmalzproben ergaben folgendes:

22. Subst. 1,658 *g*. Verseiftes KHΘ 0,37565 *g* = auf 1 *g* Fett 226,6 *mg* KHΘ.
« « 1,622 « « « 0,36779 « = « « « 226,8 « «

Mittel auf 1 *g* Fett 226,7 *mg* KHΘ.

23. Subst. 1,410 *g*. Verseiftes KHΘ 0,30197 *g* = auf 1 *g* Fett 214,1 *mg* KHΘ.
« « 1,390 « « « 0,29819 « = « « « 214,5 « «
« « 1,625 « « « 0,34711 « = « « « 213,6 « «

Mittel auf 1 *g* Fett 214,1 *mg* KHΘ.

Man ersieht daraus, dass die erstere von den beiden Proben ungefälschtes, die zweite jedoch verfälschtes Rindsschmalz ist; denn nach den obigen Untersuchungen von verschiedenen Butterarten beträgt die kleinste Menge des zur Verseifung von 1 *g* Butter erforderlichen KHΘ 221,5 *mg*.

Bis jetzt konnte ich mir leider kein sogenanntes Oleo-Margarin verschaffen, aus welchem dermalen die meiste Kunstbutter gewonnen wird. Ich erhielt aber Prima Wiener Sparbutter von Sarg, die nach der beigegebenen Beschreibung aus 50 *k* Oleo-Margarin und 25 *l* Milch bereitet wird. Da durch den Zusatz dieser Quantität Milch der Sparbutter kaum 1 % Butter beigemengt ist, so dürfte das Resultat der Untersuchung dieses Fettes von dem, das man beim Oleo-Margarin erhalten würde, wenig differiren.

Oleo-Margarin gewinnt man aus Rindstalg durch Ausscheidung von Stearin. Wenn die oben angeführten Zahlen für Stearin, Oleïn und Palmitin in Betracht gezogen werden, so sollte man erwarten, dass das Oleo-Margarin nach Ausscheidung von Stearin, welches die kleinste Menge KHΘ bindet, mehr KHΘ zur Verseifung benöthigt als Talg. Die Untersuchung der Sparbutter lieferte aber ein entgegengesetztes Resultat.

24. Prima Wiener Sparbutter von Sarg.

Subst. 1,797 *g*. Verseiftes KHΘ 0,35206 *g* = auf 1 *g* Fett 195,9 *mg* KHΘ.
« 1,752 « « « 0,34274 « = « « « 195,6 « «

Mittel auf 1 *g* Fett 195,8 *mg* KHΘ.

Die Beimengung von ungefähr 1 % Butter erhöht die für 1 *g* Oleo-Margarin nothwendige Kalimenge um 0,2—0,3 *mg*; daher 1 *g* Oleo-Margarin, aus welchem die untersuchte Sparbutter bereitet wurde, 195,5 *mg* KHO zur vollständigen Verseifung erfordern würde.

Rindstalg benöthigt nach den unter Nro. 14 und 15 ausgeführten Versuchen 196,7 *mg* KHΘ. Es scheint demnach bei der Fabrikation von Oleo-Margarin etwas mehr Palmitin als Stearin abgeschieden zu werden; denn würde vorzugsweise Stearin entfernt, so müsste für das Oleo-Margarin die zur Verseifung nöthige Kalimenge grösser sein als für Talg.

Da Schweinefett nach den Versuchen Nro. 16, 17 und 18 nahezu die gleiche Quantität KHΘ zur Verseifung erfordert wie das Oleo-Margarin und die meisten Verfälschungen der Butter mit diesen beiden

Substanzen geschehen, so kann die Zahl **195,5** bei der Berechnung des Verfälschungsgrades einer Butter als Basis genommen werden.

Nach den unter Nro. 1—13 angegebenen Versuchen schwanken die für 1 *g* Butter oder Rindsschmalz zur Verseifung erforderlichen Kalimengen zwischen 221,5 und 232,4 *mg*. Man wird demnach eine Butter, von welcher 1 *g* durch 221,5 *mg*, oder mehr KHΘ verseift wird, für unverfälscht, eine Butter aber, welche weniger KHΘ bindet, für gefälscht erklären müssen. Zur Berechnung der Menge des beigemengten fremden Fettes dürfte **227** als Mittelzahl der beiden Grenzwerthe für Butter am geeignetsten sein. Bezeichnet man mit x die Procente des beigemengten Fettes und mit n die Anzahl *mg* KHΘ, welche die untersuchte Butter zur Verseifung erfordert, so erhält man

$$(227 - 195{,}5) : (227 - n) = 100 : x, \text{ und } x = (227 - n)\, 3{,}17.$$

Bei der Berechnung der Procente des beigemengten fremden Fettes ergeben sich in Folge der verschiedenen Beschaffenheit der Butterarten ähnliche Differenzen, wie bei der Methode von Hehner. Wendet man z. B. zur Berechnung des Versuches Nro. 23 für Butter die niederste Zahl 221,5 an, so ist x = 29 %. Nimmt man aber für Butter die höchste Zahl 232,4, so erhält man 50 %, und bei Anwendung der mittleren Zahl 227 40 % beigemengten fremden Fettes. Man könnte demnach, wenn man für Butter mit dem Mittel von 227 rechnet, um ungefähr 10 % fehlen. In den ungünstigsten, aber seltenen Fällen würden 29 % fremden Fettes der Entdeckung entgehen, wenn nämlich Butter mit der Zahl 232,4 verwendet worden ist, und 1 *g* der verfälschten Butter 221,5 *mg* KHΘ bindet. Nach dem Verfahren von Hehner könnten sich in solchen Fällen 40 % der Beobachtung entziehen.

Abgesehen von der Leichtigkeit, mit der sich die Butter nach dieser neuen Methode untersuchen lässt, gibt sie uns in manchen Fällen auch Einsicht in die Constitution der Fette.

Ausserdem kann diese Art zu untersuchen auch ein Unterscheidungsmittel für solche Fette werden, bei denen die zur Verseifung nothwendigen Kalimengen ziemlich differiren. So erhält man z. B. bei den obigen Versuchen für Olivenöl und Rüböl die Zahlen 191,8 und 178,7, also eine Differenz von 13,1. Sind einmal durch mehr Versuche die Grenzwerthe für die beiden Oele festgestellt, so kann die Differenz der beiden Oelen angehörigen Zahlen nicht blos zum Nachweis der Ver-

fälschung des Olivenöls mit Rüböl, sondern auch zur beiläufigen Berechnung der Procente des beigemengten Rüböls verwendet werden.

Ich behalte mir vor, die Versuche über Fette in dieser Richtung fortzusetzen und die Resultate davon seiner Zeit bekannt zu geben.

Fiume, im November 1878.

Ueber Essigsäurebestimmung im Weine.

Von

Dr. L. Weigert.

(Hierzu Fig. 1 auf Taf. II.)

Bekanntlich erfordert die genauere Bestimmung der Essigsäure in Weinen ziemliche Mühe, da dieselbe durch einfache Destillation, wenn diese auch bis nahe zur Trockene fortgeführt wird, aus dem stets syrupartigen Rückstand sich nicht vollständig entfernen lässt. Es werden immer wechselnde Mengen von Essigsäure zurückgehalten.

E. Kissel*) hat eine genauere Bestimmungsweise ermittelt, die darauf basirt ist, dass der Siedepunkt der Flüssigkeit durch einen Phosphorsäurezusatz erhöht wird.

50 *cc* der zu untersuchenden Flüssigkeit werden mit 20 *cc* salpetersäurefreier Phosphorsäure (von der Dichte 1,12) versetzt, in ein Gefäss von etwa 200 *cc* Inhalt gebracht und destillirt, die Vorlage fasst etwa 500 *cc*. Man destillirt im Sandbade 5 mal hinter einander ab, und zwar so, dass bei jeder Destillation die Flüssigkeit im Kolben sich auf 20 *cc* concentrirt hat, worauf man sie zur jedesmaligen neuerlichen Destillation mittelst destillirten Wassers wieder auf das ursprüngliche Volumen bringt, das heisst auf 50 *cc*.

Bei Weinen versetzt Kissel die zu prüfenden 50 *cc* mit Barytwasser bis zur alkalischen Reaction, verjagt im Wasserbade den Alkohol, filtrirt vom gebildeten Barytniederschlage ab und verwendet das Filtrat, in dem sich die Essigsäure an Baryt gebunden findet, zur Destillation nach oben angeführtem Vorgang.

Es geht aus dem Gesagten hervor, dass man hierbei sowohl die freie als gebundene Essigsäure zusammen findet.

---

*) Diese Zeitschrift 8, 420.

Was nun die Ausführung betrifft, so ist dieselbe nicht so einfach und bequem als sie zu sein scheint. Man ist genöthigt fortwährend bei der Destillation anwesend zu sein und hat genau darauf zu achten, dass das Volumen der abdampfenden Flüssigkeit nicht zu gering werde, ausserdem stösst dieselbe so intensiv, dass sogar der Kolben gefährdet erscheint. Auch ist es nicht selten, dass selbst bei geräumigeren Gefässen Theile der Flüssigkeit in die Abzugsröhre geschleudert werden, und ist diesem Stossen auch dadurch nicht abzuhelfen, dass man über den Sand Eisenfeilspäne schichtet und in die Flüssigkeit Platindraht oder Platinblech legt. Auch ein Anbrennen der Flüssigkeit ist nur zu leicht möglich, weil man das Sandbad ziemlich warm halten muss; endlich dauert die Operation so lange, dass man für eine Essigsäurebestimmung 4—6 Stunden Zeitverlust, allein während der Destillation, zu rechnen hat, weil man dieselbe mindestens 5 mal ausführen muss, soll das Resultat auf Genauigkeit Anspruch machen können.

Von der Thatsache ausgehend, dass kleine Mengen Wein sich leicht zur vollständigen Trockene bringen lassen, wenn die verdampfende Oberfläche eine möglichst grosse ist, machte der Verfasser den Versuch je 20 *cc* Wein zur Trockene zu bringen, indem er in die in kleine Bechergläser gefüllte Flüssigkeit gewaschenen Sand, Filtrirpapierschnitzel, Bimsstein und dergl. poröse Körper brachte und das Ganze andauernd einer Temperatur von 100^0 C. aussetzte. Es leitete ihn die Vermuthung, dass man in diesem Falle die sich bei der Titrirung mit Kalilauge ergebende Differenz zwischen Wein und seinem beim Trocknen nach obiger Weise erhaltenen Rückstand als Maassstab für die flüchtigen Säuren, die man gemeinhin als Essigsäure zusammenfasst, benutzen könne. Allein zahlreich angestellte Versuche ergaben stets unbrauchbare Resultate. So war z. B. die Differenz bei einem und demselben Wein, ausgedrückt in Cubikcentimetern Kalilauge (1 *cc* = 0,01 *g* Weinsäure), bei Wein mit Papier 3,95, bei einer gleichen Probe 4,05, bei Wein mit Bimsstein 6,85, bei Wein ohne jeden Zusatz 5,15 *cc* u. s. w. Noch schlechtere Resultate wurden erhalten, als gemessene Essigsäurezusätze gegeben wurden.

Es musste deshalb hiervon abgesehen werden und versuchte der Verfasser nun durch Herabsetzung des Siedepunktes zu einer besseren und schnelleren Essigsäurebestimmung zu gelangen, als die Kissel'sche Methode sie bietet. Diese Herabsetzung konnte erreicht werden durch verschiedene Mittel. Erstens: man ersetzte das Wasser durch eine

flüchtigere Substanz, z. B. Alkohol, Aether u. dgl. — Zweitens: man verminderte den Luftdruck im Innern des Destillationsapparates. In beiden Fällen war anzunehmen, dass die Essigsäure leichter in's Destillat übergehen werde. Bei der Durchführung der Versuche zeigte sich jedoch, dass leichter flüchtige Flüssigkeiten, wie z. B. Alkohol, so stark schäumen, dass man nicht hinlänglich grosse Gefässe anwenden könnte. Dagegen führte das letztere Mittel zu einer durchaus praktischen Methode, welche seither auch vielfach Erprobung fand.

Dieselbe wird in ihrer jetzigen Ausführungsweise nachstehend beschrieben.

40 oder 50 *cc* Wein werden in einen Kolben, der einen längeren festen Hals hat, und etwa 220—250 *cc* Inhalt besitzt, gegeben. Der Kolben ist durch Gummistopfen und Glasrohr mit dem Kühlapparat verbunden, dessen Wasserzufluss bei a und dessen Wasserabfluss bei b ist. Das Sammelrohr des Kühlapparates steht mit einer starkwandigen Eprouvette in Verbindung. Diese ist mit einem 2 mal durchbohrten Kautschukstöpsel versehen, durch dessen eine Oeffnung das Sammelrohr des Kühlers geht, welches innen etwa 2—3 *cm* hervorsteht. Eine gebogene Glasröhre, in das andere Loch gesteckt, vermittelt durch einen Kautschukschlauch die Verbindung mit einer Bunsen'schen oder anderen Wasserluftpumpe. Die Röhre selbst hat man vorher annäherungsweise ausgemessen und die der schiefen Lage entsprechende Flüssigkeitsmarke für 40 oder 50 *cc* an derselben angebracht. — Als Wasserbad benutzt der Verfasser ein kupfernes von der aus Fig. 1 auf Taf. II zu ersehenden Form, doch wird statt des Wassers eine gesättigte Kochsalzlösung genommen, welche bei 109° C. siedet. Wenn alle Verbindungen gut passen, so wird der Kolben mit der abgemessenen Flüssigkeit durch Senken des Kühlrohrs bis zum Halse in das Bad gesteckt und der Pumpenhahn geöffnet.

In wenigen Minuten, nachdem die Luftverdünnung eintrat, welche bei meinen Versuchen bis 500 *mm* Quecksilberdruck ging, ist die gesammte Flüssigkeit tropfenweise in die markirte Röhre übergegangen. Die Pumpe braucht, nachdem eine Luftverdünnung eintrat, gar nicht weiter zu wirken, denn durch die sofortige Condensation der Wasserdämpfe bleibt die Verdünnung von selbst erhalten. Hat das Destillat die Marke nahezu erreicht, so nimmt man die Flamme weg, hebt das Kühlrohr sammt Kolben in die Höhe, entfernt die markirte Eprouvette durch langsames Drehen an dem Stöpsel, so dass die Luft nach und

nach hinzu treten kann, und giesst das Destillat in ein anderes Gefäss behufs Titrirung. Dem Rückstand im Kolben wird nun wieder so viel destillirtes Wasser zugesetzt, als Flüssigkeit anfangs vorhanden war, also 40 oder 50 *cc*. Man beginnt nun den Destillationsprocess von neuem und wiederholt die Operation noch drei Mal. Es ist unnöthig, das Kühlrohr jedes Mal nachzuspülen, da dies durch die nachfolgend überdestillirende Flüssigkeit besorgt wird; auch braucht man nicht ängstlich den letzten destillirenden Tropfen, der bis zur Marke noch fehlt, abzuwarten, da der grösste Theil der Essigsäure immer anfangs übergeht.

Ausdrücklich wird bemerkt, dass bei der angegebenen Kolbengrösse jeder gute Glaskolben Stand hält und auch keine weitere Gefahr vorhanden ist. Ein einmal erprobter Kolben leistet durch viele Operationen die besten Dienste. Wird die Kühlung gut unterhalten, so geht keine Spur Flüssigkeit oder Essigsäure verloren, um aber den Wechsel zwischen Luftverdünnung und normalem Drucke besser zu controliren und langsamer aufzuheben, empfiehlt es sich, den Verbindungsschlauch zwischen Eprouvette und Pumpe aus gewöhnlichem, also nicht dickwandigem Kautschuk zu wählen, so dass derselbe bei eintretender Verdünnung zusammengepresst wird und von selbst einen Abschluss gibt.

Einige Belegzahlen sollen den Werth des Verfahrens beleuchten. Von 40 *cc* eines Rothweines verbrauchte

	cc Kalilauge.	
	a.	b.
das 1. Destillat . . .	5,5	5,4,
« 2. « . . .	0,7	0,7,
« 3. « . . .	0,3	0,3,
« 4. « . . .	0,25	0,2,
« 5. « . . .	0,1	0,15,
	6,85	6,75,

oder, da 1 *cc* Kalilauge 0,008 *g* Essigsäure entsprach, bei a 0,0548 *g*, bei b 0,0540 *g*. Die Differenz liegt also in den Grenzen der Beobachtungsfehler beim Neutralisiren, denn wie schon Mohr*) bemerkt, tritt der Farbenunterschied bei Essigsäure nicht so scharf auf und ist es geboten, bei Anwendung von Lackmus auf die blaue Farbe einzustellen.

---

*) Lehrbuch der chem. analyt. Titrirmeth. 1875, pag. 154.

Demselben Wein wurde chemisch reine Essigsäure (0,5 *cc*) zugesetzt, welche zur Titration 43,3 *cc* derselben Kalilauge erforderte.

Die Destillation ergab

1. . . . . 43,8 *cc*,
2. . . . . 5,4 «
3. . . . . 0,6 «
4. . . . . 0,25 *cc*,
5. . . . . 0,2 *cc*,

50,25 *cc*.

Ziehen wir die vorhin gefundenen Cubikcentimeter Kalilauge für die schon vorhandene Essigsäure ab, so erhalten wir 43,5 und 43,4 *cc* statt der zugesetzten Menge von 43,3 *cc*.

Was die Dauer der Ausführung anbelangt, so kann man, wenn die Destillationen hintereinander folgen, leicht in $^3/_4$ Stunden eine Essigsäurebestimmung vollenden. Man wird auch keine zu grossen Fehler begehen, wenn man, anstatt die 5. Destillation wirklich auszuführen, das Resultat der 4., welche Flüssigkeit man dann nicht mit den ersten drei Destillaten zusammen, sondern separat titrirt, auch für die unterlassene 5. Destillation in Anschlag bringt, wodurch wiederum etwas Zeit erspart wird.

Laboratorium d. k. k. Versuchsstation für Wein- und Obstbau.

Klosterneuburg im December 1878.

Ueber den Nachweis von Mutterkorn im Mehle auf spectroskopischem Wege.

Von

Dr. med. **J. Petri.**

Die bisher angewandten Methoden, eine Beimengung von Mutterkorn im Mehle nachzuweisen, entbehren leider der Sicherheit, welche für solche Untersuchungen wünschenswerth ist. Ganz besonders gilt dies, wenn man es mit geringen Procentgehalten, von 0,5 z. B. an abwärts, zu thun hat. Dazu kommt noch, dass ein Theil der von den Autoren angegebenen Verfahren auf Mutterkorn schliessen lässt, wo solches gewiss nicht vorliegt.

Diesem Uebelstande gegenüber möchte ich zur weiteren Prüfung einer Untersuchungsart auffordern, welche mir bisher Gutes geleistet hat und auf den spectroskopischen Nachweis eines charakteristischen Farbstoffs basirt ist. Bevor ich das Verfahren beschreibe, schicke ich Einiges über das Verhalten der in Betracht kommenden Substanzen voraus.

Reines Mutterkornpulver ist äusserst leicht als solches zu erkennen. Den grössten Theil seiner physikalischen, chemischen und physiologischen Eigenschaften als bekannt voraussetzend, hebe ich nur das hervor, was für den Nachweis im Mehl besonderen Werth hat. Mikroskopisch sind hier an erster Stelle zu bemerken die kleinen ovalen Körperchen mit meist zwei Kernen, welche als Stylosporen oder Sporidien gewissermaassen die erste Generationsphase der claviceps purpurea abschliessen. Sie sind sehr klein, ungefähr von der Grösse der kleinsten Stärkekörner im Roggenmehle, und bei stärkerer Vergrösserung im Mutterkornpulver in grosser Menge zu sehen. Sie entstammen der äussersten Schicht des Kornes. Aus den mittleren Schichten sind alsdann die dunkelgefärbten Partikelchen zu bemerken, die in ihrer Gesammtheit dem Mutterkornpulver das schwärzlich-violette Ansehen verleihen. Drittens fallen die ölhaltigen Zellen aus dem Centraltheile des Kornes sowie einzelne Oeltropfen verschiedener Grösse in die Augen.

Frisches secale-cornutum-Pulver zeigt einen ganz charakteristischen an Thrimethylamin erinnernden Geruch. Das siedend heiss gewonnene alkoholische Extract enthält neben dem grössten Theile des Fettes und des Harzes einen bräunlichen Farbstoff. Erschöpft man Mutterkornpulver erst mit heissem Alkohol und setzt alsdann einige Tropfen verdünnter Säure, z. B. Salz- oder Schwefelsäure hinzu, so wird die dunkelgrauviolette Farbe des Pulvers in ein schönes Roth verwandelt. Der so veränderte Farbstoff ist in kaltem Alkohol, Aether, Amylalkohol, Benzol, Chloroform leicht löslich, und auf seinem spectroskopischen Verhalten beruht der sichere Nachweis von Mutterkorn im Mehle. Die wie angegeben erhaltenen Lösungen des rothen Farbstoffs — Reindarstellung ist zu den spectroskopischen Versuchen nicht nothwendig — lassen nämlich in dicken Schichten oder bei grosser Concentration nur rothes Licht durch. Bei successivem Verdünnen erscheint zunächst das Gelb, dann ein Theil des Grünen und zuletzt entwickelt sich das ganze Spectrum mit Ausnahme zweier Absorptionsstreifen, die, auch bei starker Verdünnung noch deutlich sichtbar, die Möglichkeit geben, selbst geringe Spuren von Mutterkorn mit Sicherheit als solches zu erkennen. Der

sich zuerst abhebende Streifen liegt im Grünen, dicht an E nach F hin, und ist etwas schmäler und weniger intensiv, als der zweite im Blauen, in der Mitte zwischen F und G, gelegene. Entwirft man sich vermittelst des kleinen, von Vogel angegebenen Apparates die Spectra des Mutterkornfarbstoffes und des Rosanilins in ungefähr gleich stark tingirten Lösungen übereinander, so erstreckt sich der an E gelegene Absorptionsstreif des Mutterkornfarbstoffes nach links, grade vom linken Ende des bekannten Rosanilinstreifens anfangend, wenn nämlich das rothe Ende des Spectrums zur Rechten des Beobachters liegt.

Die bräunliche Lösung, welche vor dem Säurezusatz beim Erschöpfen des Mutterkorns mit den genannten Lösungsmitteln entsteht, zeigt dieselben Absorptionsstreifen, nur weniger intensiv. Vielleicht ist der rothe Farbstoff, dem das fragliche Spectrum zuzukommen scheint, im Mutterkorn schon präformirt. Jedenfalls erscheint die grössere Menge desselben erst nach der Behandlung mit Säuren.

Der rothe Farbstoff ist auch in Wasser oder verdünntem Alkohol löslich. Aus solchen Lösungen ist er leicht durch Ausschütteln überzuführen in Aether, Amylalkohol, Chloroform, Benzol etc. und zeigt in allen Lösungsmitteln die beiden Absorptionsstreifen, geringe Verschiebungen abgerechnet. Am schönsten und deutlichsten sind die Streifen in ätherischer Lösung.

Durch Alkalien wird der Farbstoff in Gelb umgewandelt. Auf seine weiteren Eigenschaften gehe ich hier nicht ein. Ich habe secale cornutum aus verschiedenen Jahrgängen und von verschiedenen Bezugsquellen untersucht und stets das erwähnte Spectrum constatirt.

Es ist leicht zu zeigen, dass die bisher üblichen Methoden des Mutterkornnachweises im Mehle unzulänglich sind. Jeder in Zersetzung begriffene Kleber liefert reichliche Mengen von substituirtem Ammoniak. Ob nun diese Zersetzung auch durch die Vegetation von claviceps purpurea hervorgerufen wird oder nicht, jedenfalls entsteht sie auf mancherlei andere Art, und man kann sich leicht davon überzeugen, dass ein verdorbenes Mehl, mit Kalilauge gelinde erwärmt, nach Trimethylamin riecht. Ebenso entwickelt jeder frisch dargestellte Kleber reichlich diesen Geruch, wenn man ihn bei mittlerer Temperatur mit Wasser zusammen stehen lässt. Auch Kartoffelmehl sowie schlecht ausgewaschene Kartoffelstärke zeigen häufig denselben Geruch. Mithin ist, wie schon andererseits hervorgehoben, das Auftreten dieses Geruches nach oder ohne Behandlung mit Kalilauge nicht unbedingt der Gegenwart von Mutterkorn

beim Mehle zuzuschreiben. Ferner hat man die gelbe Färbung betont, welche mutterkornhaltiges Mehl beim Anmachen mit Kalilauge zeige. Selbst das reinste Mehl liefert einen gelblichen Teig, der bei verdorbener Waare auch ohne Mutterkorn entsprechend dunkler ist. Der Werth dieser Reaction ist ein sehr untergeordneter. Am verlässlichsten erschien bisher die von Jacoby auch quantitativ verwerthete Methode, durch welche der vorbeschriebene rothe Farbstoff dargestellt wurde. Das zu prüfende Mehl wird so lange mit siedendem Alkohol extrahirt, bis derselbe sich farblos abfiltriren lässt. Alsdann versetzt man das ausgepresste Mehl mit neuem Alkohol und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure. Rosafärbung soll von Mutterkorn herrühren und eine vergleichend colorimetrische Bestimmung zulassen. Reines Mehl liefere so höchstens eine geringe Gelbfärbung. Ich habe eine Anzahl Mehlsorten des Handels nach dieser Methode untersucht und fand bei Roggenmehl stets eine geringe Rothfärbung, bei Weizenmehl dagegen nicht. Die erhaltenen rothen Lösungen zeigten aber sämmtlich nicht das für den rothen Mutterkornfarbstoff charakteristische Spectrum, auch liess sich mittelst Amylalkohols etc. keine rothgefärbte Ausschüttelung erzielen. Mit Oxalsäure und Aether, oder Essigäther erschien in den fraglichen Fällen das eine Mal eine schwachrosa Färbung, die anderen Male nicht. Der in dem einen Falle erhaltene Farbstoff hatte nicht das Mutterkornspectrum. Welcher Art der in diesen Fällen gefundene rothe Farbstoff immerhin gewesen sein mag, ob er etwa in älterem Roggenmehle normal vorkommt, lasse ich dahingestellt. Jedenfalls halte ich es für gerathen, ihn nicht ohne Weiteres mit dem aus Mutterkorn durch Säuren erhaltenen rothen Pigmente zu identificiren.

Das Verfahren, welches ich zum Nachweise des Mutterkorns im Mehle einer weiteren Prüfung empfehlen möchte, ist im Wesentlichen das Jacoby'sche mit Zuhülfenahme der vorstehend mitgetheilten neuen Erfahrungen.

Etwa 20 *g* des fraglichen Mehles werden mit Alkohol im Becherglase unter häufigem Umrühren auf dem Wasserbade etwa 5 Minuten im Sieden erhalten, der verdunstete Alkohol nachgefüllt. Nach dem Absitzen wird der obenstehende, gelb gefärbte Alkohol decantirt; diese Operation wiederholt man so lange, bis der Alkohol über dem Mehle farblos erscheint. Alsdann setzt man 20 Tropfen verdünnte Schwefelsäure zu, rührt gut um und lässt wieder absitzen. Nochmaliges Kochen ist schädlich. Das meist röthliche Decantat wird filtrirt und nun im

Spectralapparat untersucht, je nach der Intensität der Färbung in dickerer oder dünnerer Schicht. Zum Vergleich hat man eine etwa gleich stark tingirte Lösung aus Mutterkorn bei der Hand. Bei Anwesenheit von Mutterkorn treten die beiden Absorptionsstreifen deutlich hervor. Zur weiteren Prüfung versetzt man etwa $^1/_4$ Reagensglas des alkoholischen Filtrates mit 1—2 Vol. Wasser. Die alsdann milchig getrübte Flüssigkeit schüttelt man mit 1—2 *cc* Amylalkohol, eine andere Probe mit Chloroform, eine dritte mit Benzol, eine vierte mit Aether. Bei Anwesenheit von Mutterkorn werden die genannten Lösungsmittel röthlich, und zeigen alle das charakteristische Spectrum. Gelingen diese Proben, so halte ich die Anwesenheit von Mutterkorn für erwiesen. Anstatt mit Alkohol, kann man das verdächtige Mehl auch mit Aether behandeln. Dann genügt zur Entfernung störender gelber Farbstoffe mehrmaliges Ausschütteln und Absitzenlassen.

Reines Weizenmehl, welches wie vorstehend behandelt keinen rothen Farbstoff lieferte, wurde mit Mutterkornpulver in verschiedenen Verhältnissen innig vermischt. Es gelang leicht nach der angegebenen Methode eine Beimengung von noch 0,2 % mit Sicherheit nachzuweisen, wenn man 20 *g* des Gemenges in Arbeit nahm, was also einer Menge von 0,04 *g* Mutterkornpulver entspricht. Bei noch geringerem Procentgehalte musste eine grössere Menge Mehl in Arbeit genommen werden.

In wie weit das spectroskopische Verhalten des Mutterkornfarbstoffes zum quantitativen Nachweis benutzt werden kann, bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten. Nach meinen Erfahrungen liegt ein Haupthinderniss in dem Umstande, dass nicht alle Sorten Mutterkorn eine gleiche Menge der tingirenden Substanz enthalten. Abgesehen von dieser Erwägung gelang es mir in künstlichen Gemengen von reinem Mehl mit Mutterkorn eine befriedigend genaue Bestimmung des letzteren zu machen nach folgendem Verfahren. Von dem zu untersuchenden künstlichen Gemenge wurden 20 *g* im Becherglase abgewogen und nach dem Entfernen des gelben Farbstoffs und nach Zusatz von 20 Tropfen verdünnter Schwefelsäure mit weiteren 30 *cc* Alkohol $^1/_4$ Stunde lang in gelinder Wärme digerirt. Nach dem Absitzen wurde durch dasselbe Filter gegossen, welches schon zum Abfiltriren des ersten gelben Extractes gedient hatte. Nach weiterem Digeriren mit wieder 30 *cc* Alkohol und abermaligem Abfiltriren wurde der alkoholische Mehlbrei auf's Filter gebracht und nach dem Abtropfen mit kleinen Portionen erwärmten Alkohols so lange ausgewaschen, bis die Filtrate zusammen etwa 100 *cc*



ausmachten. Die letzten Cubikcentimeter waren meist schon farblos. Gelang die Entfärbung mit 100 *cc* Alkohol nicht, so wurde weiter ausgewaschen und schliesslich die Filtrate gemessen. Vorher war aus einem Gramm Mutterkornpulver nach demselben Verfahren eine Vergleichsflüssigkeit von 100 *cc* hergestellt worden. Die vergleichend colorimetrische Prüfung der Normallösung mit den aus den Mehlgemengen erhaltenen Flüssigkeiten geschah in denselben gleichweiten dünnwandigen graduirten Cylindern mit seitlichem Ausflusshahn, welche auch zu anderen colorimetrischen Bestimmungen in Gebrauch sind. Die Vergleichsflüssigkeit wurde in einen solchen Cylinder gefüllt, in einen zweiten die zu prüfende Lösung bis zur 100 *cc* Marke. Enthielt dieser Cylinder weniger Farbstoff, als einem Gramm Mutterkorn entspricht, so wurde aus dem Vergleichscylinder so viel ausgelassen, dass beide Färbungen nebeneinander gehalten über weissem Papiere gleich erschienen. Anderenfalls umgekehrt. Die weitere Rechnung ist einfach, das Resultat ein zufriedenstellendes. Beim Auswaschen des Farbstoffs muss man mit dem Alkohol sparen, um nicht zu viel Lösung zu erhalten, denn ein Concentriren, etwa durch Eindampfen auf dem Wasserbade, ist nicht zulässig, da der rothe Farbstoff in der schwach sauren Lösung äusserst zersetzlich ist, sich in braun umwandelt und alsdann die beiden Absorptionstreifen nicht mehr zeigt.

Die mikroskopische Prüfung des Mehles lässt leider beim Nachweis geringer Mengen von Mutterkorn im Stich. Es ist nicht möglich mit einiger Sicherheit charakteristische Bruchstücke des Mutterkorns unter den vielen Fragmenten der gesunden Körner herauszufinden. Angestellte Versuche zeigten die Unzulänglichkeit dieser Prüfungsmethode. Am Sichersten geht man noch, wenn man das fragliche Mehl mit Wasser im Uhrglase zu einem dünnen Brei anmacht, einige Tropfen verdünnter Jod-Jodkaliumlösung hinzufügt und nach dem Umrühren so lange stehen lässt, bis die Amylumkörner gleichmässig blau geworden sind. Alsdann ist es leichter beim sorgfältigen Durchmustern herausgenommener Proben die schwach gelblich gefärbten Mutterkornreste von etwa ähnlich gestalteten, jetzt blaugefärbten Stärkekörnchen zu unterscheiden.

Berlin, den 2. October 1878.

Nachtrag.

Einige Zeit, nachdem ich vorstehenden Artikel über den spectroskopischen Nachweis des Mutterkorns im Mehl der Redaction dieser

Zeitschrift eingesandt hatte, wurde ich durch die Güte des Herrn Dr. H. Fresenius auf die inzwischen erschienenen Arbeiten von E. Hoffmann*) und C. H. Wolff**) über denselben Gegenstand aufmerksam gemacht. Seitdem habe ich Gelegenheit gehabt, das Spectrum des fraglichen Farbstoffes mit einem grösseren Apparate zu studiren. Die Messungsresultate gebe ich nachfolgend. Wie ein Vergleich mit den von C. H. Wolff gefundenen Zahlen ergibt, herrscht zwischen unseren Beobachtungen eine vollkommen genügende Uebereinstimmung. Ich arbeitete mit einem Vierordt'schen Spectrophotometer von Schmidt und Haensch, mit einem Flintglasprisma von 60⁰. Als Lichtquelle diente ein senkrecht zum Doppelspalt gestellter Petroleumflachbrenner. Die Lösung befand sich in einem Glaskästchen mit Schulz'schem Körper. Die wirkende Flüssigkeitsschicht betrug 10 *mm* Dicke. Das Spectrum wurde vermittelst Ocularschieber in gleiche Regionen getheilt. Die Vergleichung der Lichtstärke wurde so angestellt, dass die Trommel des oberen Spaltes constant auf 100 = 0,2 *mm* Spaltweite stand. Die untere Trommel wurde so weit gedreht, dass Lichtgleichheit herrschte. Die gefundene Zahl, von 100 abgezogen, wurde als Maass für die absorbirte Lichtmenge notirt. Die Scala des Apparates war folgendermaassen eingestellt:

Metalllinien:	Sonnenlinien:	
$K\alpha = 17,3$	B = 15,8	b = 9,6
$Li\,\alpha = 15,3$	C = 15,0	F = 7,8
Na = 13,0	D = 13,0	G = 2,4
$Sr\,\delta = 5,7$	E = 10,3	

Es wurden Bestimmungen mit verschieden stark tingirten Lösungen gemacht. Der Theil des Spectrums, welcher zwischen 14,0 und 5,0 der Scala = C 50 D — F 52 G lag, wurde zu diesem Zwecke in 27 annähernd gleiche Regionen getheilt, und in jeder die Absorption bestimmt.

---

*) Pharm. Zeitung **23**, 576, 726 u. 742, — diese Zeitschr. **18**, 120 u. 121.

) Pharm. Zeitung **23, 532, 694, — diese Zeitschr. **18**, 119 ff.

Scala.	Sonnenspectrum.	Absorbirte Lichtmenge stärkere	Absorbirte Lichtmenge schwächere
		Lösung.	
14,0 – 13,7	C 50 D — C 66 D	0	0
13,7 13,4	C 66 D — C 83 D	5	0
13,4 — 13,0	C 83 D — D	10	0
13,0 — 12,7	D — D 12 E	15	0
12,7 — 12,4	D 12 E — D 24 E	20	5
12,4 — 12,0	D 24 E — D 37 E	35	10
12,0 – 11,7	D 37 E — D 49 E	50	15
11,7 — 11,4	D 49 E — D 61 E	60	25
11,4 — 11,0	D 61 E — D 74 E	73	35
11,0 — 10,7	D 74 E — D 85 E	81*	36*
10,7 — 10,4	D 85 E — D 98 E	81	36
10,4 — 10,0	D 98 E — E 12 F	80	35
10,0 — 9,7	E 12 F E 25 F	80	35
9,7 — 9,4	E 25 F – E 38 F	81	40
9,4 – 9,0	E 38 F - E 52 F	84	50
9,0 — 8,7	E 52 F — E 65 F	85*	55*
8,7 — 8,4	E 65 F — E 78 F	86	60
8,4 – 8,0	E 78 F — E 92 F	85	54
8,0 — 7,7	E 92 F — F 2 G	84	50
7,7 – 7,4	F 2 G — F 8 G	84	50
7,4 — 7,0	F 8 G — F 15 G	83	50
7,0 — 6,7	F 15 G — F 21 G	84	54
6,7 — 6,4	F 21 G — F 27 G	85*	55*
6,4 — 6,0	F 27 G — F 34 G	85	57
6,0 — 5,7	F 34 G — F 40 G	83	55
5,7 – 5,4	F 40 G — F 46 G	84	54
5,4 — 5,0	F 46 G – F 52 G	84	55

Die Zahlen der ersten Reihe beziehen sich auf eine ätherische Lösung von solcher Stärke, dass an allen Stellen des Spectrums genügend Licht zur Vergleichung durchgelassen wurde. Bei solcher Lösung waren auch die charakteristischen 3 Absorptionsbänder am deutlichsten markirt. **) Für die zweite Zahlenreihe war so weit verdünnt worden, dass die Streifen eben sichtbar blieben. Betrachtete man das Spectrum der stärkeren Lösung im Zusammenhang, so erschienen die Bänder an folgenden Stellen:

*) Stellen der Absorptionsmaxima.

**) Das dritte Absorptionsband, in kleineren Apparaten kaum sichtbar, war von mir nicht sicher erkannt worden.

	I.	II.	III.
Scala . . .	10,9—10,5	9,0—8,1	6,4—5,7
Sonnenspectrum	D 78 E — D 93 E	E 52 F — E 88 F	F 26 G — F 39 G.

Die Absorptionsmaxima nach obiger Tabelle stimmen mit den Mitten dieser Bänder überein, sie liegen:

	I.	II.	III.
Scala	10,7	8,5	6,1
Sonne	D 85 E	E 71 F	F 32 G
Wellenlänge . .	536,4	497,5	465,6 *)
(C. H. Wolff . .	537,0	499,4	466,7).

Aus den mitgetheilten Zahlen geht demnach hervor:

Die Absorption in mittelstarken Lösungen beginnt kurz vor D. Bei D 85 E erstes Maximum, von D 98 E bis E 25 F geringe Aufhellung, bei E 51 F zweites, etwas höheres Maximum, von E 92 F bis F 15 G zweite, geringere Aufhellung, bei F 32 G drittes, an Intensität zwischen 1 und 2 stehendes Maximum, von F 34 G — F 52 G minimale Remission. Von da ab blieb die Absorption anscheinend dieselbe. Ferner scheint aus den Zahlen hervorzugehen, dass beim Verdünnen zuerst Streifen I sich abflacht, alsdann Streifen III und zuletzt Streifen II.

Diese 3 Streifen fallen beinahe zusammen mit den Streifen IV, V, VI ätherischer Chlorophyllösungen. Nachstehende Zahlen wurden erhalten von einer solchen Lösung, dargestellt aus einem alten Sammlungspräparat.

	Scala.	Mitte.	Sonnenspectrum.	Mitte.
I	15,7 — 14,9	15,3	B 13 C — C 5 D	—
II	13,9 — 13,4	13,6	C 55 D — C 80 D	—
III	12,1 — 11,5	11,8	D 33 E — D 56 E	—
IV	10,8 — 10,3	**10,6**	**D 82 E — E**	**D 85 E**
V	9,4 — 8,0	**8,7**	**E 36 F — E 92 F**	**E 59 F**
VI	7,2 — 5,9	**6,5**	**F 11 G — F 35 G**	**F 24 G**
VII	5,5	—	von F 42 G ab Absorption.	

Die fettgedruckten Zahlen, besonders die für Absorptionsband IV, zeigen ziemliche Annäherung an die 3 Bänder des Mutterkornfarbstoffs. Die absorbirten Lichtmengen an den fraglichen 3 Stellen des Chlorophyllspectrums waren für die benutzte Lösung

IV = 75, V = 80, VI = 85.

*) Berechnet aus dem Abstand von Sr δ.

Diese Zahlen stehen in einem anderen Verhältniss, als die betreffenden für den Mutterkornfarbstoff. Vielleicht reicht dieser Umstand sowie die allerdings geringe Lageverschiedenheit aus, vor etwaigen Verwechselungen zu schützen, abgesehen von den übrigen Unterschieden beider Spectren.

Berlin, im Januar 1879.

Beiträge zur Werthbestimmung der Superphosphate.

Von

H. Albert und Dr. **L. Siegfried.**

Bei weiterer analytischer Verfolgung unseres Vorschlags in dieser Zeitschrift **16**, 182 (1877), bei der Analyse der Superphosphate anstatt des von Fresenius, Neubauer und Luck empfohlenen citronensauren Ammoniaks das weinsaure Ammoniak zu verwenden, fanden wir, dass dem citronensauren Salz der Vorzug zu geben ist. Bei gleicher Temperatur und Zeit zeigte es eine entschiedenere Lösungs- und Umsetzungsfähigkeit mit den neutralen und hydratischen Phosphaten. Es erklärt sich dies daraus, dass die Kalkphosphate durch citronensaure Alkalien nicht gefällt werden, während die weinsauren durch Umhüllung der Kalkphosphate mit weinsaurem Kalk deren vollständige Lösung erschweren.

Es ergaben daher frische Phosphorit-Superphosphate annähernd gleiche Resultate mit beiden Ammoniaksalzen, aber die Differenzen wuchsen bedeutend bei vergleichender Prüfung gehaltreicherer Phosphate und mit der Temperaturerhöhung. In der auf p. 224 folgenden Tabelle sind die Resultate einer Anzahl vergleichender Analysen bei den gleichen Temperaturen, bei 17—20^0 und bei 95—100^0 im Dampfbad, während einer einstündigen Wirkungszeit gegeben.

Zu der Analysen-Tabelle bemerken wir Folgendes:

Von den Lösungsflüssigkeiten enthielt wie früher die eine 400 *g* Citronensäure mit Ammoniakliquor gesättigt und mit 10 *cc* desselben übersättigt im Liter; die andere in gleicher Weise bereitete und mit Ammoniak übersättigte Lösung des weinsauren Ammoniaks enthielt 240 *g* Weinsäure im Liter.

Es wurde wieder ein Gramm Superphosphat mit 40 *cc* dieser Lösungsmittel nach und nach übergossen, im Mörser fein abgerieben, unverdünnt

in ein Kölbchen gespült und nach einer Stunde Einwirkungszeit auf 100 *cc* aufgefüllt, filtrirt, von dem Filtrat 50 *cc* mit Magnesiamixtur gefällt und nach 4 Stunden das gefällte Ammoniak-Magnesia-Phosphat auf dem Filter mit verdünntem Ammoniak ausgewaschen, dann mit Salpetersäure sammt dem in dem Becherglas zurückgebliebenen Rückstand gelöst, mit Ammoniak gesättigt und — nach Ansäuerung — mit Uranlösung titrirt. In 6—7 Stunden Zeit wurde die Analyse zu Ende geführt. Bei sehr geringem Phosphorsäuregehalt wurde die Fällung des Ammoniak-Magnesia-Phosphates über Nacht stehen gelassen.

Die im Ueberschuss zugesetzten 10 *cc* Ammoniakflüssigkeit reichten bei 20 % wasserlösliche Phosphorsäure haltenden Superphosphaten noch hin, die alkalische Reaction auch beim Erwärmen auf 95° während 1 Stunde zu erhalten; hierbei entwich natürlich fortwährend freies Ammoniak, in den Dämpfen durch feuchtes geröthetes Lackmuspapier nachzuweisen.

Ueberall zeigte sich hierbei die weit stärkere Lösung der Phosphate durch citronensaures Ammoniak und es ist bemerkenswerth, dass die allerdings mit verhältnissmässig überschüssiger Schwefelsäure angesetzten Phosphorit-Superphosphate, in welchen über 90 % der Gesammtmenge Kalk durch Schwefelsäure gesättigt sind, die schwerlösliche Phosphorsäure in heisser Digestion ganz und gar abgeben. Die Gesammtmenge der Phosphorsäure in den Superphosphaten war durch Molybdänsäure besonders bestimmt worden. Weiter ist in der Tabelle bemerkenswerth, dass die bei 120° C. theilweise, oder durch Glühen ganz von Hydratwasser befreiten basischen und neutralen Phosphate entsprechend unlöslich werden.

Ferner ist ersichtlich, dass das weinsaure Ammoniak erst bei 95° die Lösung des citronensauren Ammoniaks von 17—20° C. erreicht und überholt und dass somit letzteres vorzuziehen ist.

Die verschiedenen Rohphosphate: Knochenmehl, Knochenkohle, sowie die bis 100° C. getrockneten präcipitirten Phosphate zeigen, — wie unsere Analysen in weiterer Bestätigung derjenigen anderer Analytiker darthun, — nur sehr geringe Mengen in citronensaurem Ammoniak löslicher Phosphorsäure. Unsere Versuche zeigen ferner die Löslichkeit der verschiedenen Guanoarten, deren Wirksamkeit sie klar legen, wie denn auch durch das genannte Lösungsmittel alle frisch gefällten, nicht entwässerten Phosphat-Niederschläge als assimilirbare, mobile Phosphorsäure-Verbindungen festgestellt werden.

Obwohl wir die ursprünglich vorgeschlagene Lösungstemperatur von 30—35° C. als die geeignetste bezeichnen müssen, so befürworten wir doch die leichter einzuhaltende von 17—20° C., bei welcher keine Differenzen vorkommen. Wenn auch die so gefundene Phosphorsäure weniger als den vollen Gehalt der assimilirbaren ergibt, so zeigt sie doch annähernd, sicherer und gerechter den Düngewerth eines Superphosphates an, als die Wasserlösung allein (welche so viele Ursachen von Zersetzbarkeit in sich trägt); sie lässt die Bereitung von hydratischen Phosphaten mit in Concurrenz treten und in verschiedenen Fabrikaten der Landwirthschaft wirksame Phosphorsäuredünger zur Verfügung stellen. Die hohe Temperatur von 95—100° C. kann der Vorwurf treffen, dass bei der Ammoniakverflüchtigung das innere Verhältniss ein verändertes wird und die Rohphosphate in erheblicher Weise in Lösung kommen.

Wie wir uns überzeugt haben, müssen bei der Superphosphatbereitung aus mineralischen Phosphaten, Koprolithen und Knochenkohle doch über zwei Dritttheile des Gesammt-Kalkgehaltes mit Schwefelsäure gesättigt werden, um nahezu alle Phosphorsäure in heissem citronensaurem Ammoniak löslich zu machen. Wir glauben behaupten zu dürfen, dass die Landwirthe grosse Vortheile aus der Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure ziehen werden, weil die $^1/_2$ so theuren thonhaltigen Phosphate mehr mit den reineren ausländischen in Concurrenz gezogen werden.

Es mögen auf einzelnen Bodenarten ja ferner die wasserlöslichen Superphosphate vorgezogen werden, wie auf andere die mit zurückgegangener Phosphorsäure besser wirken, und sollen die Landwirthe selbst erproben, womit sie besser und billiger düngen. Es darf aber nicht ferner, nachdem durch allgemeine Erfahrung und durch genügende Erprobung in mehreren Versuchen im Grossen und Kleinen von Petermann und Grandeau der annähernde Gleichwerth der hydratischen, basischen und neutralen Phosphate mit der wasserlöslichen Phosphorsäure ausser allem Zweifel steht, die Werthbestimmung der Superphosphate nach wasserlöslicher Phosphorsäure allein zum Schaden des Landes fortgeführt werden, denn durch die verschiedenen Arbeiten ist bewiesen, dass der Düngewerth eines Phosphates abhängig ist von der Menge Phosphorsäure, welche in hydratischem — somit in bestimmt als assimilirbar erkanntem — Zustand darin enthalten ist.

Wir haben viele Millionen in Form thonhaltiger Phosphate im Lande und es wäre maasslose Verschwendung unserer Mittel, sie nicht

den ausländischen gegenüber in Concurrenz treten zu lassen, wenn doch, wie Herr Dr. P. Wagner gezeigt hat, alle wasserlösliche Phosphorsäure im Boden in wenigen Minuten und in nächster Umgebung niederfällt. Wenn in präcipitirtem phosphorsaurem Kalk der Knochenleimfabriken überall seit 30 Jahren von den Landwirthen zu fast gleichem Preis die Phosphorsäure wie in Superphosphaten angekauft und fortsteigend höher bezahlt und verwendet wird, wenn die zurückgegangene Phosphorsäure in den thonhaltigen Superphosphaten in 10—20facher Menge schwefelsauren Kalks fein vertheilt liegt, so kann auch der Einwand der nicht genügenden Vertheilung und einer dadurch beschränkten Wirkung bei diesen nicht angenommen werden.

In England wird alles Superphosphat nur durch grobe Durchwürfe getrieben und in einem Gemenge von $^1/_3$ feinem Pulver und $^2/_3$ bis 1 *cm* grossen Stückchen vorzüglich wirksam befunden und es erscheint uns ebenso fraglich, ob nicht auch die Pulverisirung übertrieben, dadurch die Phosphorsäure allzusehr vertheilt und weniger wirksam werden kann. Nach unserer Erfahrung sind die gröblichen Pulver von 1—3 *mm* dicken Stückchen wirksamer, als die 0—$1^1/_2$ *mm* feine Pulverung befunden worden.

Da die Werthbestimmung der Phosphorsäuredünger nach Wasserlösung allein nicht den wahren landwirthschaftlichen Werth der Superphosphate anzugeben vermag und dieselben nach diesem Befund nicht allein beurtheilt werden können, so muss die Mitbestimmung der sogenannten zurückgegangenen mit citronensaurem Ammoniak als eine nothwendige, bessere und im Interesse des Landes liegende bezeichnet und ihre baldige Einführung befürwortet werden.

Von vielen erfahrenen Agricultur-Chemikern und Düngerfabrikanten wird diese unsere Ansicht getheilt. In Frankreich und Belgien ist jetzt seit 5 Jahren die Analyse mit alkalisch citronensaurem Ammoniak praktisch erprobt und hat sich die gute Meinung hierüber erhalten und befestigt.

Superphosphate und Phosphate.	Gesammtgehalt an Phosphorsäure.	Enthielt wasserlösliche Phosphorsäure.	Alkalische citronensaure Ammoniaklösung. 40 cc auf 1 g Substanz. 1 Stunde Einwirkung.		Alkalische weinsaure Ammoniaklösung. 40 cc auf 1 g Substanz. 1 Stunde Einwirkung.		Bemerkungen.
			Löslich bei 17—20° C.	Löslich im Dampfbad bei 95—100° C.	Löslich bei 17—20° C.	Löslich im Dampfbad bei 95—100° C.	
Frisch bereitetes Phosphorit-Superphosphat	12,7	9,9	11,0	12,7	11,0	—	
Dasselbe nach 5 Monaten	12,7	8,3	11,0	12,7	10,0	11,5	
Ein Jahr altes Phosphorit-Superphosphat	11,8	4,1	8,0	11,8	7,2	—	
Zwei Jahre altes Phosphorit-Superphosphat	12,0	6,5	10,0	11,9	8,6	11,3	
Präcipitirter phosphors. Kalk des Handels	34,8	—	13,5	19,8	10,6	14,3	Chlorcalcium- und kalkerdehaltig.
Frisch gefällter 3basisch phosphorsaurer Kalk	10,0	—	8,8	—	4,3	—	Knochenkohle in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak im Ueberschuss ausgefällt und zwischen Fliesspapier abgepresst.
Derselbe bei 120° C. getrocknet	40,6	—	9,8	—	7,0	—	
Derselbe geglüht	42,9	—	1,2	—	—	—	
Neutraler phosphorsaurer Kalk, feucht	12,9	—	12,9	—	12,7	—	Chlorcalcium mit phosphorsaurem Natron im Ueberschuss gefällt.
Derselbe bei 120° C. getrocknet	41,7	—	17,6	30,3	16,8	—	
Derselbe geglüht	49,9	—	1,3	7,6	—	—	
Phosphorsaures Eisenoxyd, feuchter Niederschlag	6,8	—	6,8	—	6,7	—	Bereitet aus Eisenchlorid mit neutralem phosphorsaurem Natron.
Derselbe bei 120° C. getrocknet	42,2		—	10,3	—	—	
Derselbe geglüht	45,2	—	—	5,1	—	—	
Phosphorit aus Nassau	27,5	—	0,1	2,1	0,0	0,7	
Französisches Lot-Phosphat	31,4	—	0,68	2,5	—	—	
Curaçao-Phosphat	39,2	—	1,7	3,2	—	—	
Braunschweiger Koprolith	18,2	—	1,3	3,4	—	—	
Peru-Guano	14,5	—	8,7	11,6	7,6	8,7	
Derselbe geglüht	24,5	—	—	9,4	—	—	
Baker-Guano	39,5	—	2,8	9,5	0,9	2,7	
Derselbe geglüht	44,6	—	—	6,8	—	—	
Mejilliones-Guano	34,9	—	1,9	9,6	1,5	4,1	
Derselbe geglüht	41,7	—	—	7,2	—	—	

Ueber die Bestimmung der Phosphorsäure im Fischguano.

Von

B. E. Dietzell und **M. G. Kressner.**

Eine gemeinnützige Industrie ist bestrebt in den Abfällen des Fischfanges der Landwirthschaft einen Theil derjenigen Pflanzennährstoffe zurückzubringen, welche der letzteren durch Canalisation und Spülung der Städte sowie durch Auslaugung der Ackererde entzogen und in Flüssen und Strömen dem Meere zugeführt werden.

Schon im Jahre 1852 unternahmen es Petit und Green in England aus Sprotten und Häringen, Molon in Frankreich aus den Abfällen der Sardellenbereitung transportable Düngemittel zu bereiten; auch im oldenburgischen Varel wird seit einer Reihe von Jahren aus den kleinen Seekrebsen, den Granaten (Crangoa vulgaris) der Granatguano fabricirt.

Als Rohmaterial zu dem sogenannten Fischguano dienten ferner die beim Kabeljaufang mitgefangenen für Klipp- und Stockfisch untauglichen Fische, der auf Thran und Barten verarbeitete Walfisch und der seines Felles beraubte und entthrante Seehund. Zur Zeit liefern Kopf und Rückgrat des Kabeljau*) das Hauptmaterial zur Darstellung des norwegischen Fischguano's, welcher roh oder nach Art des Knochenmehls gedämpft und in neuerer Zeit auch aufgeschlossen in den Handel gebracht wird.

Als die werthbestimmenden Bestandtheile des Fischguanos werden nach dem Handbuch der technischen Chemie von B. Kerl und F. Stohmann Bd. 2 S. 451 und nach Zöller: Die Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie von Justus v. Liebig, 9. Aufl. S. 161, der phosphorsaure Kalk und der Stickstoff angesehen.

Die Phosphorsäure wird nach C. Schumann (Anleitung zur Untersuchung künstlicher Düngemittel und ihrer Rohstoffe S. 61) ganz wie beim Knochenmehl bestimmt.

Wir erlauben uns nun diesen, auf die Art der Analyse des Fischguanos bezüglichen Angaben gegenüber darauf aufmerksam zu machen, dass 2 Proben norwegischen Fischguanos, von denen die eine als entfetteter und gedämpfter Polar-, die andere als entfetteter und gedämpfter Lofoden-

*) Nach Meinert, chem. Ackersmann **17**, 248 liefern die Lofoden-Fischereien alljährlich 20—22 Millionen Kabeljau zur Bereitung des Stockfisches. Der Kopf eines Kabeljau hat ungefähr die Grösse eines Kalbskopfes.

Guano bezeichnet war, nicht alle Phosphorsäure an Kalk, sondern einen Theil auch an Alkalien gebunden enthielten, was wir leicht in den neutral reagirenden wässerigen Auszügen dieser Guanos nachweisen konnten.

Ein mit circa 200 *cc* kaltem Wasser hergestellter Auszug des Polarguanos lieferte 0,67 % Phosphorsäure, ein mit heissem Wasser hergestellter lieferte 0,82 % Phosphorsäure.

Beim Lofodenguano wurden vermittelst Ausziehens desselben mit heissem Wasser 0,80 % Phosphorsäure erhalten.

Kalk, Eisen und Magnesia konnten in den wässerigen Auszügen des Polarguanos nicht nachgewiesen werden; in denen des Lofodenguanos wurden 0,08 % Kalk gefunden.

Der Polarguano enthielt Kali *)	Der Lofodenguano enthielt Kali **)
1,24 %	1,63 %

Wenn nun Fischguano behufs Phosphorsäurebestimmung wie Knochenmehl behandelt d. h. verascht, geglüht und die Asche in verdünnter Salpetersäure aufgelöst wird, so entzieht sich ein beträchtlicher Theil der mit den Alkalien verbundenen Phosphorsäure der quantitativen Bestimmung, wie aus nachfolgenden Belegen ersichtlich:

I. a. Polarguano, wie Knochenmehl verascht und in verdünnter Salpetersäure gelöst, lieferte Phosphorsäure in Procenten:	Lofodenguano, wie Knochenmehl verascht und in verdünnter Salpetersäure gelöst, lieferte Phosphorsäure in Procenten:
12,25	12,44
12,20	12,54
b. In derselben Weise behandelt aber länger geglüht (Bunsen'scher Brenner) lieferte derselbe Guano Phosphorsäure in Procenten:	12,83
11,42	12,53
11,61	
11,59	

II. Bei möglichst niederer Temparatur, wie solche beim Veraschen der Futtermittel innegehalten wird, verascht, lieferte Phosphorsäure in Procenten:

*) Der Polarguano enthielt in Procenten: Kalk 15,88, Magnesia 0,39, Eisen 0,17.
**) Der Lofodenguano enthielt in Procenten: Kalk 14,25, Magnesia 0,63, Eisen 0,28.

Polarguano	Lofodenguano
13,51	13,71
13,43	13,78

III. a. Polarguano direct in Salzsäure gelöst und durch Titration mit Uranlösung die Phosphorsäure bestimmt, zeigte einen Gehalt von

13,78 %

13,69 %

b. Der Polarguano wurde direct in Salzsäure gelöst, filtrirt, eingedampft, zur Abscheidung des phosphorsauren Eisenoxyds mit Ammoniak und Essigsäure und zur Abscheidung des Kalks mit oxalsaurem Ammon versetzt. Im Filtrat wurde schliesslich die Phosphorsäure mittelst Magnesiumgemisches bestimmt; sie ergab in Procenten 13,86

13,86

c. Lofodenguano wurde direct in Salpetersäure gelöst, mit derselben eingedampft und mit Molybdänlösung gefällt, es ergab sich Phosphorsäure in Procenten

13,97

IV. Polarguano wurde verascht und 4 Stunden lang mit voller Flamme des Bunsen'schen Brenners geglüht; die Asche, 2 mal mit concentirter Salpetersäure eingedampft, lieferte Phosphorsäure in Procenten

13,88

Beim Glühen derjenigen Guanosorten, welche aus den Auswurfsstoffen von Seevögeln hervorgegangen sind, wurde der Uebergang der gewöhnlichen Phosphorsäure in andere Modificationen schon früher beobachtet, sowohl Fresenius*) als Gilbert**) empfehlen daher die Oxydation der organischen Substanz nicht durch Veraschung, sondern durch Schmelzen mit Soda und salpetersaurem oder chlorsaurem Kali vorzunehmen, wie dies H. Rose***) für die Bestimmung der Phosphorsäure und des Phosphors in organischen Verbindungen angibt.

Dieses Verfahren gibt P. Wagner †) auch für die Bestimmung der Phosphorsäure im Fischguano an.

Unser Polar- und Lofodenguano wurde demgemäss mit Soda-Salpeter geschmolzen und um Explosionen, die trotz der vorsichtigsten Erhitzung und der Reduction des Salpeterzusatzes stattfanden, zu vermeiden, die Substanz in kleinen Portionen in die Schmelze eingetragen.

Hierbei wurden nachfolgende Resultate erhalten:

Polarguano Phosphorsäure in Procenten	Im Lofodenguano dahingegen wurde jetzt erhalten Phosphorsäure in Procenten
13,61	14,84
13,61	14,96
13,69	14,85

Um uns zu üb^rzeugen, ob gelegentlich des Eintragens der Substanz in Soda und Salpeter ein Verlust nicht stattgefunden hatte, wurde von uns hier noch das von Liebig für die quantitative Bestimmung des Schwefels in den s. g. Proteïnkörpern angegebene Verfahren ††) zur Anwendung gebracht, indem die Substanz mit Kalihydrat, dem man $^1/_8$ Salpeter zugesetzt hatte, geschmolzen wurde. †††)

*) R. Fresenius, Anleitung zur quantitativen Analyse 5. Aufl. S. 890.

**) Diese Zeitschrift 12, 1.

***) H. Rose, Handbuch der analytischen Chemie. Herausgegeben von R. Finkener 2, 737 und 460.

†) P. Wagner, Lehrbuch der Düngerfabrikation und Anleitung zur chemischen Untersuchung der Handelsdünger.

††) H. Rose-Finkener, Handbuch der analyt. Chemie 2, 464 und R. Fresenius, Anleitung zur quantitativen Analyse 6. Aufl. 2, 74.

†††) Wegen der grossen Salzmassen, welche sich in den Schmelzlösungen vorfinden, unterlasse man nicht, gelegentlich der Fällung mit Molybdän, salpetersaures Ammon zuzusetzen.

Hierbei wurden folgende Resultate erzielt:

Polarguano	Lofodenguano
Phophorsäure in Procenten	Phosphorsäure in Procenten
13,66	14,87

Bei der Betrachtung der vorstehenden analytischen Zahlen ergibt sich, dass beim Polarguano die nach nachbenannten Methoden für Phosphorsäure erhaltenen Resultate nicht sehr erheblich differiren:

1. Beim Veraschen bei voller Flamme des Bunsen'schen Brenners und zweimaligen Eindampfen der Asche mit Salpetersäure. Phosphorsäure in Procenten 13,88.
2. Auflösen des Guanos in Salzsäure. Im Mittel 13,86.
3. Schmelzen des Guano's mit Soda-Salpeter. Im Mittel 13,64.
4. Schmelzen des Guano's mit Kalihydrat und Salpeter 13,66.

Beim Lofodenguano dahingegen sehen wir, dass durch Schmelzen des Guano's mit Soda und Salpeter (im Mittel 14,88) oder Kalihydrat und Salpeter erheblich mehr Phosphorsäure (14,87) gefunden wurde, als durch Auflösen der Substanz in Salpetersäure (13,97). Durch diese Untersuchung war unsere Lofodenguanoprobe aufgebraucht. Von einer andern Probe dieser Guanosorte wurde ein Theil ungenirt verascht, 2 mal mit Salpetersäure eingedampft und 13,33 % Phosphorsäure erhalten, während dieselbe, mit Kalihydrat und Salpeter geschmolzen, 14,31 % Phosphorsäure lieferte.

Wir schliessen daraus, dass der Phosphor im Lofodenguano nicht nur in der Form von Phosphat, sondern auch in organischer Verbindung (Nuclein?) sich vorfindet.

Diese phosphorhaltige organische Verbindung konnte weder durch Aether noch durch Alkohol und ebensowenig durch Aether-Alkohol und auch nicht durch Wasser extrahirt werden.

Der Phosphor in derselben widerstand der Oxydation mit Salpetersäure. Dieser Phosphor in organischer Verbindung dürfte in Anbetracht seiner Widerstandsfähigkeit gegen Oxydationsmittel, wie Salpetersäure, für die Zwecke der Düngung kaum denselben Werth haben, wie der Phosphor in der Form von Phosphat.

Der Superphosphatfabrikant aber kann diesen Phosphor für die Herstellung der löslichen Phosphorsäure selbstverständlich gar nicht in Anschlag bringen.

Wir können daher zum Zwecke der Bestimmung der Phosphorsäure im Fischguano ein Schmelzen desselben mit Sodasalpeter nicht für statt-

haft halten und empfehlen statt dessen den Fischguano entweder direct in Säuren zu lösen (was sehr leicht vor sich geht) oder ungenirt zu veraschen und die Asche mit concentrirter Salpetersäure einzudampfen.

Guano der peruanischen Regierung wurde direct in Salpetersäure gelöst und 14,35 % Phosphorsäure erhalten. Mit dem Gilbert'schen Gemisch geschmolzen lieferte derselbe 14,59 %. — Es scheinen also beim Peruguano diesbezüglich andere Verhältnisse obzuwalten, als beim Lofodenfischguano.

Ueber Nachweis freier Weinsäure und über Schwefelsäure im Wein.

Von

Prof. Dr. J. **Nessler.**

Im 17. Jahrgang dieser Zeitschrift Seite 314 ff. ist aus den Verhandlungen der naturforsch. Gesellsch. zu Freiburg i/B ein Verfahren von Herrn Prof. Claus für Nachweis freier Weinsäure im Wein mitgetheilt und sind Aeusserungen von mir aus einem Gutachten in einer Weise besprochen, dass ich mich zu einer Erwiderung veranlasst sehe.

Herr Claus sagt, ich hätte in meinem Gutachten angegeben, die Weinsäure sei in Aether so gut wie gar nicht löslich, während mein Ausdruck lautete fast nicht löslich. Nun kann es sich hier nur darum handeln, ob die im Wasser gelöste Säure durch Aether dem Wasser entzogen werde oder nicht. Bei einem Versuch, den ich vor Abfassung des Gutachtens machte, nahm Aether von einer wässerigen Lösung fast keine Weinsäure auf. Nachträglich wurden 0,2 *g* Weinsäure in 5 *cc* Wasser gelöst, dann mit 40 *cc* Aether wiederholt geschüttelt, hiervon 20 *cc* abgegossen, eingedampft und titrirt, sie enthielten 0,003933 g Weinsäure, also 3,93 % der angewandten Menge. Bei viel Wasser im Verhältniss zur Weinsäure ist diese also fast nicht löslich. Wird durch Eindampfen die Weinsäurelösung concentrirt, so wird die Löslichkeit dieser Säure erhöht, aber auch in verhältnissmässig viel Aether nur der kleinere Theil derselben gelöst. 0,2 *g* Weinsäure und 0,5 *g* Candiszucker wurden in Wasser gelöst, zur Syrupdicke eingedampft, nach dem Erkalten unter häufigem Umrühren mit 100 *cc* Aether versetzt, davon 50 *cc* abgegossen, eingedampft und titrirt. Sie enthielten 0,0262 *g* statt 0,1 *g* Weinsäure.

Schon geringe Mengen von Weingeist im Aether erhöhen die Löslichkeit der Weinsäure ganz erheblich. Die Verschiedenheit der Angaben über Löslichkeit dieser Säure in Aether wurde vielleicht dadurch hervorgerufen, dass mehr und weniger Weingeist enthaltender Aether verwendet wurde. Eine genaue Prüfung der Frage war für das angeführte Gutachten nicht nöthig, da, wie ich später zeigen werde, es in diesem Fall ohne Bedeutung war, ob der Wein geringe Mengen freier Weinsäure enthielt oder nicht.

In Beziehung auf die von mir beschriebene Methode freie Weinsäure im Wein nachzuweisen, sagt Herr Claus, jeder Chemiker wisse, wie problematisch die Herstellung wirklich gesättigter Lösungen auf die empfohlene Weise (durch Schütteln der Flüssigkeit mit dem zu lösenden Körper) ist. Es handelt sich hier aber weder um absolute Sättigung des Weines mit Weinstein, noch um Nachweis von Spuren freier Weinsäure im Wein, sondern nur um den Nachweis eines grösseren Gehaltes an letzterer, welche auf fremde Zusätze zum Wein oder auf Fabrikation des Weines aus anderen Dingen als Traubensaft schliessen lässt.

Sehen wir nun, wie weit mit dieser Methode kleine Mengen freier Weinsäure im Wein nachgewiesen werden können.

1. Versuch.

Es wurden Lösungen mit je 10% Weingeist und aufsteigend von 0,1—0,3% Weinsäure dargestellt, jede derselben mit 10% fein geriebenem Weinstein versetzt, öfter geschüttelt, über Nacht stehen gelassen, dann abfiltrirt. Jede der 7 Lösungen wurde nunmehr in 2 gleiche Theile getheilt, zu dem einen Theil 5 Tropfen einer concentrirten Lösung von essigsaurem Kali zugesetzt, während der andere Theil zum Vergleich ohne diesen Zusatz blieb.

Weinsteinausscheidung in den mit essigsaurem Kali versetzten Lösungen:

	Gehalt an freier Weinsäure.	Abscheidung von Krystallen nach 10 Min.	$^1/_2$ Stunde.	$1^3/_4$ Stunde.	$2^1/_2$ Stunde.	$3^1/_2$ Stunde	6 Stunden.	24 Stund.
1.	0,10% . .	—	—	—	—	—	—	Weinsteinausscheidungen in sämmtlichen Lösungen.
2.	0,12% . .	—	—	—	—	—	—	
3.	0,14% . .	—	—	—	beginnt	stärker	Krystalle an den Wandungen, wenig am Boden.	
4.	0,16% . .	—	—	beginnt	ziemlich starke	"	an Wand und Boden.	
5.	0,18% . .	—	beginnt	ziemlich starke	"	starke	"	
6.	0,20% . .	—	starke	starke	starke	"	"	
7.	0,3% . . .	starke	noch stärker	"	"	"	"	

In sämmtlichen Lösungen ohne essigs. Kali keine Ausscheidung.

2. Versuch mit einer Lösung, welche enthielt: 0,1 % Weinsäure, 0,3 % Citronensäure, 1,0 % Candiszucker, 10,0 Volumproc. Weingeist. Dieselbe wurde mit 10 % fein zertheiltem Weinstein wiederholt geschüttelt, über Nacht stehen gelassen, filtrirt, das Filtrat in 2 Theile getheilt, dem einen Theil wie oben essigsaures Kali zugesetzt und beide Theile über Nacht stehen gelassen. Der mit essigsaurem Kali versetzte Theil hatte jetzt eine starke Krystallausscheidung an den Wänden und dem Boden des Gefässes, während der andere Theil vollkommen frei davon war.

3. Versuch. Die Flüssigkeit wie in obigem Versuch ohne den Weinstein wurde auf die Hälfte ihres Volumens eingedampft, noch heiss mit 10 % Weinstein versetzt, über Nacht stehen gelassen, dann abfiltrirt, in zwei Theile getheilt und dem einen Theil essigsaures Kali zugesetzt. Dieser Theil hatte schon nach 20 Minuten eine starke Krystallausscheidung an den Wandungen und am Boden des Gefässes, während bei der zweiten Flüssigkeit ohne essigsaures Kali weder eine solche noch eine Trübung eintrat.

4. Versuch. Lösungen von 0,05 und 0,1 % Weinsäure in 12procentigem Weingeist wurden mit 10 % Weinstein geschüttelt, 6 Stunden stehen gelassen, abfiltrirt und auf 100 *cc* je 5 Tropfen einer concentrirten Lösung von essigsaurem Kali zugesetzt. Bei 0,05 % Weinsäure war nach 18 Stunden kein, bei 0,1 % ein schwacher Niederschlag entstanden. Durch Zusatz von Essigsäure bildeten sich in $^1/_4$ Stunde in

beiden Flüssigkeiten an Wand und Boden des Gefässes viele Krystalle.

5. Versuch. Eine Lösung von 0,4 *g* Citronensäure und 0,1 *g* Weinsäure in 100 *cc* 12procentigem Weingeist wurde mit 10 *g* Weinstein öfter geschüttelt, nach einer Stunde abfiltrirt und wie oben mit essigsaurem Kali versetzt. Es entstanden jetzt nach $^1/_4$ Stunde viele Krystalle an Wand und Boden des Gefässes.

6. Versuch. Von einer Lösung von 0,4 % Citronensäure in 10procentigem Weingeist wurden je 100 *cc* mit 0,05 und mit 0,1 *g* Weinsäure sowie mit 2 % Weinstein, und eine Probe von 0,1 *g* Weinsäure mit 10 % Weinstein versetzt, 5 mal in der Stunde geschüttelt, abfiltrirt und essigsaures Kali zugefügt. Nach $^1/_4$ Stunde waren in allen drei Flüssigkeiten viele Krystalle entstanden, am meisten bei der mit 10 % Weinstein geschüttelten. Einer Probe wurde keine Weinsäure zugesetzt, mit 10 % Weinstein geschüttelt und sonst behandelt wie die übrigen Flüssigkeiten. Es entstanden in 2 Stunden weder Trübung noch Krystalle.

7. Versuch. Eine Flüssigkeit mit 10 % Weingeist, 0,5 % Essigsäure und 0,05, eine andere mit 0,10 %, eine dritte ohne Weinsäure wurden mit 5 % Weinstein wiederholt geschüttelt, nach einer Stunde abfiltrirt und mit essigsaurem Kali versetzt. Bei 0,05 Weinsäure traten nach $^1/_4$ Stunde starke Trübung, nach $^1/_2$ Stunde viele Krystalle auf. Die Flüssigkeit mit 0,1 Weinsäure wurde nach 5 Minuten trüb und schied nach $^1/_4$ Stunde viele Krystalle ab. Die 3te Flüssigkeit (ohne Weinsäure) war nach 2 Stunden noch klar.

8. Versuch. Eine Flüssigkeit von 10 % Weingeist und 0,1 % Weinsäure wurde mit 5 % Weinstein zweimal, je nach 2 Minuten, geschüttelt, nach 5 Minuten abfiltrirt und mit essigsaurem Kali versetzt. Das Filtrat wurde nach 5 Minuten trüb und schied nach $^1/_4$ Stunde viele Krystalle ab.

Zu bemerken ist, dass die Versuche 4—8 bei einem ständigen Wärmegrad von 10° R. ausgeführt wurden. Unter % Weingeist sind Volumprocente zu verstehen.

Nach 4 Stunden waren in den Füssigkeiten 6 und 7 ohne Weinsäure Spuren von Krystallen zu bemerken. Es scheint also, dass hier zuerst eine Uebersättigung stattgefunden hat. Eine Verwechselung dieser Ausscheidung mit jener, welche durch 0,05 Weinsäure hervorgebracht wird, ist aber nicht möglich.

Hiernach können wir also in einer Flüssigkeit ohne sonstige organische Säure 0,1, im Wein oder in einer anderen Flüssigkeit mit organischen Säuren aber, oder durch Eindampfen auf die Hälfte sicher 0,05 %

freie Weinsäure nachweisen. Bei minderem Gehalte daran sind wir nicht berechtigt, deshalb fremde Zusätze zum Wein anzunehmen. Es versteht sich von selbst, dass die vom Weinstein abfiltrirte und mit essigsaurem Kali versetzte Flüssigkeit möglichst gleichem Wärmegrad ausgesetzt bleiben soll, damit sich nicht beim Abkühlen gelöst gewesener Weinstein abscheidet. Es dürfte sich empfehlen, die mit Weinstein geschüttelte und filtrirte Flüssigkeit in zwei Theile zu theilen und nur dem einen essigsaures Kali zuzusetzen, um sich zu überzeugen, ob sich nicht aus dem anderen Theil ebenfalls Weinstein abscheidet.

Bei der Untersuchung von 30 sogenannten Kunstweinen des Handels konnte ich nach obiger Methode ohne einzudampfen bei 25 die freie Weinsäure nachweisen.

Durch Zusatz von viel essigsaurem Kali wird das Ausscheiden von Weinstein verzögert, durch Vorhandensein anderer organischer Säuren (s. Versuche 5—8) befördert. Herr Claus hat bei der Prüfung der Methode andere Ergebnisse erhalten als ich. Ob der Zusatz von viel essigsaurem Kali (1 *cc* concentrirte Lösung auf 20 *cc*) statt einiger Tropfen Lösung diese Verschiedenheit hervorgebracht hat, ob weniger löslicher, fein krystallisirter statt fein zerriebener Weinstein verwendet, dieser zu kurze Zeit mit der Flüssigkeit in Berührung gelassen wurde oder ob ausser der Abwesenheit sonstiger organischer Säuren als Weinsäure noch andere Umstände mitgewirkt haben, kann ich nicht beurtheilen. Jedenfalls können wir aus den Versuchen des Herrn Claus keinen Schluss ziehen über die Brauchbarkeit dieser Methode bei Wein, da eine wesentlich andere Flüssigkeit statt Wein verwendet wurde.

Herr Claus sagt in seinem Aufsatz: »Bekanntlich ist die saure Reaction reiner Weine wesentlich durch den im Wein enthaltenen Weinstein, nicht oder doch nur in untergeordnetem Grade durch freie Weinsäure bedingt.« Ferner berechnet er aus dem Gehalt an Schwefelsäure und Gesammtasche das möglicherweise aus Weinstein entstandene kohlensaure Kali und fährt dann fort: »Selbst wenn man annimmt, dass die ganze Menge Schwefelsäure in Form von saurem Salz in dem betreffenden Wein enthalten sei, so genügt der sauren Reaction gegenüber die in der Asche enthaltene Basenmenge doch bei weitem nicht, um das Vorhandensein freier Säure auszuschliessen.« Herr Claus nimmt also an, dass die saure Reaction des Weines nur vom Weinstein und von freier Weinsäure herrühren kann; das Vorhandensein anderer Säuren im Wein ist ihm, scheint es, nicht bekannt. Die saure Reaction

des Weines wird vorzugsweise durch andere Säuren als Weinsäure und nur in untergeordneter Weise durch Weinstein bedingt. Wir können daher aus dem Gehalt der Asche an Basen und des Weines an freier Säure nicht den Schluss ziehen, ob neben dem vorhandenen Weinstein auch freie Weinsäure vorhanden ist oder nicht. Es gibt viele Weine, die nur 0,15—0,20 Weinstein (entsprechend 0,06—0,08 freier Weinsäure), 0,7—8 % auf Weinsäure berechnete freie Säure und doch keine freie Weinsäure enthalten. Es wird hoffentlich dem Herrn Claus hierdurch auch klar werden, was ihm unbegreiflich war, weshalb ich in meinem Gutachten bei Beurtheilung, ob freie Weinsäre vorhanden ist oder nicht, den Aschengehalt nicht berücksichtigte.

Was nun den Angriff des Herrn Claus auf mein Gutachten anbelangt, so muss ich es mindestens für sehr sonderbar halten, wie man einzelne Theile aus einem fremden Gutachten herausgreifen kann, um sie mit wesentlich anderen Worten und anderem Sinn in einer Weise zu veröffentlichen, dass niemand den Sinn und den Inhalt des Gutachtens erkennen kann.

Es wurde mir ein Gutachten zur Beurtheilung vorgelegt, in welchem auf Grund der chemischen Untersuchung behauptet wurde, dass einem französischen Rothwein Schwefelsäure zugesetzt worden sei. Es fiel mir also die Aufgabe zu, zu erörtern, ob eine solche Behauptung gerechtfertigt ist oder nicht.

Der Wein selbst, um den es sich handelte, stand mir nicht zur Verfügung, sondern ich entnahm von mehreren Weinen desselben Weinhändlers Proben aus dem Zollkeller zur Untersuchung. Es ist also nicht gerechtfertigt die Analyse des ersten und meines Gutachtens gegenüber zu stellen, als wenn beide Ergebnisse vom gleichen Wein erhalten worden wären.

Ich lasse hier den Wortlaut des wesentlichsten Theiles meines Gutachtens folgen, woraus die Begründung sowohl der Annahme, dass Schwefelsäure zugesetzt worden sei, als meiner entgegengesetzten Ansicht ersichtlich ist:

«Der Herr Sachverständige beanstandet den hohen Gehalt an Schwefelsäure (0,201 %) bei dem von ihm untersuchten Wein. Meiner Ansicht nach liegt hierzu durchaus kein Grund vor.

Wir wissen aus einer grossen Anzahl von Analysen von Tabak,*) Rebholz**) und vielen anderen Pflanzentheilen, dass die Aschenbestand-

*) Nessler: Der Tabak und seine Bestandtheile S. 48. Mannheim bei Schneider.
**) Landw. Versuchsstationen 1873. S. 186.

theile, je nachdem der Boden reicher oder ärmer daran ist, in sehr verschieden grosser Menge von den Pflanzen aufgenommen werden. Es ist also gewiss nicht auffallend, dass bei den vorhandenen Analysen der Gehalt an Schwefelsäure sowohl im Wein, als in den angeführten Traubentheilen sehr verschieden gross gefunden wurde. Ja aus dem zeitweisen Auftreten grosser Mengen von Schwefelwasserstoff im Wein (Böckser) können wir unmittelbar den Schluss ziehen, dass in manchen Jahrgängen je nach Boden und Düngungsart grosse Mengen von Schwefel in die Trauben bezw. in den Traubensaft gelangen. Da die Trauben in diesen Fällen nicht nach Schwefelwasserstoff riechen, so muss eine andere Verbindung dieses Körpers, wohl die Schwefelsäure, darin enthalten sein; diese kann dann offenbar auch in ziemlich grosser Menge in den Wein gelangen.

In Süd-Frankreich, Spanien, Griechenland und anderen südlichen Ländern werden die Trauben mit Gyps bestreut. Der Traubensaft kann und muss hier also eine grosse Menge Schwefelsäure aufnehmen. Als Verfälschung kann man dies nicht bezeichnen, da es an manchen Orten von jeher und allgemein geschieht.

Herr Marty, Oberapotheker in Val de Grace,*) hat 38 ächte französische Rothweine untersucht und als Minimum im Liter 109 und als Maximum 328 *cg* Schwefelsäurehydrat gefunden. Erstere Zahl entspricht 1,94, letztere 5,83 *g* schwefelsaurem Kali. Hiernach hat man also keinen Grund, einen Zusatz von Schwefelsäure zum Wein anzunehmen, weil in dem untersuchten Wein 201 *cg* Schwefelsäurehydrat enthalten waren.

In dem genannten Gutachten wird aus dem geringen Gehalt an Kalk in der Asche und aus der schwachen alkalischen Reaction der letzteren darauf geschlossen, dass dem Wein Schwefelsäure zugesetzt worden sei.

Setzen wir zu einer gesättigten, wässerigen Lösung von Gyps und Weinstein 12% Weingeist, so scheidet sich zuerst etwas Gyps, dann weinsaurer Kalk ab; nach einiger Zeit enthält die Lösung so wenig Kalk, dass sie sich mit Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak versetzt, erst nach längerer Zeit trübt. Die Schwefelsäure des Gypses hat sich also mit dem Kali des Weinsteins verbunden.

Ist ursprünglich im Most schwefelsaurer Kalk enthalten oder wird solcher zugesetzt, so findet bei der Gährung, also bei dem Entstehen

*) Journal de pharmacie et de chimie 1876. S. 273.

von Weingeist, dieselbe Umsetzung statt und wir können sicher aus der schwach alkalischen Reaction der Asche oder aus der Abwesenheit von Kalk in derselben den Schluss **nicht** ziehen, dass dem Wein Schwefelsäure zugesetzt worden sei.

Der Wein wurde zur Extractconsistenz eingedampft, mit Aether ausgezogen und dieser wieder eingedampft. In diesem Rückstand sollen sich Krystalle von Weinsäure gebildet haben und wird hieraus der Schluss gezogen, dass der Weinstein durch vorhandene Schwefelsäure oder saures schwefelsaures Kali zersetzt worden und so freie Weinsäure entstanden sei. — Nach dieser Annahme müsste also freie Schwefelsäure oder saures schwefelsaures Kali im Wein enthalten gewesen sein.

Diese Schlussfolgerung ist nicht zulässig. Einerseits hätte müssen nachgewiesen werden, ob und wie viel freie Weinsäure wirklich im Wein enthalten war und dann hätte erst die Frage aufgestellt werden können, ob diese Menge freie Weinsäure in einem ächten Rothwein enthalten sein kann. Andererseits ist aber die Weinsäure in Aether fast nicht löslich, so dass in dem ätherischen Extract aus dem eingedampften Wein nur sehr wenig Weinsäure neben mehr Bernstein- und Äpfelsäure enthalten sein kann. Aus den Angaben in jenem Gutachten können wir also nicht schliessen, dass im Wein irgend erhebliche Mengen freier Weinsäure enthalten waren; kleine Mengen dieser Säure können aber auch im ächten Wein vorkommen.»

(Diese Angaben über Weinsäure übersetzt Herr **Claus**, ich habe gesagt die Weinsäure sei in Aether so gut als gar nicht löslich.)

«Wir haben andere Methoden, sowohl freie Weinsäure als freie Schwefelsäure und saures schwefelsaures Kali im Wein nachzuweisen, die wir sicher anwenden müssen, bevor wir eine so schwer wiegende Anschuldigung, der Weinhändler habe Schwefelsäure in den Wein gegossen, aussprechen.

Schütteln wir Wein mit feinzertheiltem Weinstein, so wird der Wein mit diesem Salz gesättigt; fügen wir dem Filtrat dann essigsaures Kali zu, so scheidet sich Weinstein ab, wenn freie Weinsäure vorhanden war. Alle fünf von mir untersuchten Rothweine wurden so geprüft und vollständig frei von freier Weinsäure gefunden.

Hängen wir einen Streifen Fliesspapier mit einem Ende in den Wein, lassen diesen während einiger Stunden im Papier aufsteigen, trocknen dann und erhitzen auf 100° C., so schwärzt sich das Papier am oberen Theil, bis wohin der Wein gestiegen ist und wird dort

brüchig, wenn Schwefelsäure oder saures schwefelsaures Kali im Wein enthalten war. *)

Die aus dem Zollkeller entnommenen hier untersuchten Rothweine wurden in dieser Weise geprüft und sind die erhaltenen längere Zeit auf 100° C. erhitzt gewesenen Papiere diesem Gutachten beigelegt. Hiernach ist in sämmtlichen Weinen keine freie Schwefelsäure und kein saures schwefelsaures Kali enthalten.

Von chemischer Seite liegt also durchaus kein Grund vor, anzunehmen, dass diesen Weinen Schwefelsäure zugesetzt wurde.»

Herr Claus sagt in seiner Erwiderung auf mein Gutachten, ich hätte angegeben, man könne freie Weinsäure im Wein nur nach der von mir angegebenen Methode nachweisen. Es ist dies mindestens ein Irrthum. — Im ersten Gutachten war behauptet, dass in Folge der Einwirkung der Schwefelsäure Weinsäure des vorhandenen Weinsteins frei gemacht worden sei. Es kann nun füglich auch angenommen und der Ausdruck des ersten Gutachtens auch so verstanden werden, dass diese Weinsäure erst beim Eindampfen zur Extractconsistenz frei geworden sei und deshalb sagte ich, man hätte eine Methode anwenden sollen, die freie Weinsäure und freie Schwefelsäure im Wein selbst nachzuweisen und führte, wie es aus obigem Wortlaut des Gutachtens ersichtlich ist, als Beispiel solche Methoden an. Selbstverständlich können auch noch andere Methoden bestehen, mit welchen derselbe Zweck erreicht wird.

Dass man bei einem solchen Gutachten, das doch zunächst nur für die Richter bestimmt ist, chemische Fragen und chemische Methoden nicht in allen Einzelnheiten besprechen kann, versteht sich von selbst. So war auch dieser Satz nur kurz gefasst und wurde ferner nicht angegeben, wie lange man den mit Weinstein und später mit essigsaurem Kali versetzten Wein stehen liess. Es versteht sich aber von selbst, dass man diese letzteren bei gleichem Wärmegrad aufbewahrte und sie auch noch längere Zeit beobachtete.

Herr Claus bezweifelt, dass die Methode, freie Schwefelsäure mit Papierstreifen nachzuweisen, richtig sei. In der betreffenden Arbeit in der Weinlaube, auf welche ich in meinem Gutachten verwies, habe ich die Methode näher beschrieben und habe angeführt, dass bei Zusatz einer richtigen Menge Zucker die Empfindlichkeit erhöht und dann

*) Weinlaube Nr. 5 von 1877.

0,02—0,04% freie Schwefelsäure in einer Flüssigkeit nachgewiesen werden könne.

Endlich theilt Herr Claus nur als Curiosum mit, dass französische Weine 2—4 *g* schwefelsaures Kali im Liter sollen enthalten können. Ich gönne dem Herrn Claus das Vergnügen, hier nach seiner Ansicht ein Curiosum gefunden zu haben. In Frankreich sollen in den Militärspitälern keine Weine verwendet werden, bei deren Bereitung Gyps zur Anwendung kam. Nach einer Bestimmung von 1872 wurde auf Grund vieler Untersuchungen ein Wein als gegypst betrachtet, wenn er im Liter mehr als 4 *g* schwefelsaures Kali enthielt. Im August 1875 wurde durch Ministerial-Verfügung für die Militärspitäler als höchster zulässiger Gehalt 2 *g* schwefelsaures Kali im Liter festgestellt. Man kann darüber streiten, ob bei uns in Deutschland gegypste Weine zulässig sind oder nicht, und ob ein Wein bei höherem oder niederem Gehalt an schwefelsaurem Kali als gegypst betrachtet werden soll. Soviel steht aber fest, dass wenn wir alle gegypsten südlichen Rothweine als unzulässig erklären, wir einen grossen Theil der in Deutschland vorhandenen französischen Rothweine zurückweisen müssen. Jedenfalls aber sind wir nicht berechtigt, bei dem Vorhandensein von 3,57 *g* schwefelsaurem Kali (bei 5 *g* Gesammtasche) im Liter Wein auf Zusatz von Schwefelsäure zu schliessen, weil der Wein wenig Kalk, keine Thonerde und eine geringe Menge freier Weinsäure enthält, wie es in dem Gutachten, welches ich zu besprechen hatte, geschehen ist.

Apparat zur Bestimmung der Löslichkeit.

Von

Dr. **H. Köhler,**

Assistent am chem. Laboratorium des Polytechnikums zu Delft.

(Hierzu Fig. 4 auf. Taf. III.)

Die Kenntniss der Löslichkeit oder Unlöslichkeit der. verschiedenen Körper ist für den Chemiker von grösster Wichtigkeit geworden. Nicht allein gestattet sie uns sehr oft schon im Voraus eine Einsicht in die Umsetzungen, welche die Körper durch Wechselwirkungen erfahren können, sondern sie ist in vielen Fällen ein sehr wichtiges Kriterium für die Identität oder Verschiedenheit bei isomeren Körpern. Mit Recht

nimmt deshalb die Bestimmung der Löslichkeit unter den analytischen Methoden eine nicht zu unterschätzende Stelle ein. Indessen war das Verfahren, dessen man sich bis in die neueste Zeit bei derartigen Bestimmungen bedient hat, wie uns Limpricht*) so schlagend bewiesen hat, ausserordentlich mangelhaft, und gab sehr abweichende Resultate. Durch ein sinnreiches Verfahren hat Victor Meyer**) diese Mängel gänzlich eliminirt, und uns so eine Methode an die Hand gegeben, die an Schärfe und Verlässlichkeit ihrer Resultate nichts zu wünschen übrig lässt. Auch für die Bestimmung der Löslichkeit fester Körper in Wasser bei höheren Temperaturen hat derselbe***) ein eben so elegantes, als sicheres Verfahren ersonnen. Indessen ist die Anwendung desselben doch nur eine beschränkte; dadurch nämlich, dass das Gefäss, in welchem die gesättigte Lösung bereitet wird, nothwendiger Weise mit der atmosphärischen Luft in directer Verbindung steht, sind alle jene Fälle ausgeschlossen, in denen man als Lösungsmittel ein hygroskopisches (wie absoluter Alkohol) oder leicht flüchtiges Fluidum (wie Aether oder Chloroform) verwenden muss. Der Apparat, den ich in nachfolgenden Zeilen beschreiben will, ist im wesentlichen eine Modification des Victor Meyer'schen, und lässt sich in allen Fällen bei gewöhnlichem Druck anwenden, selbst dann noch, wenn die auf ihre Löslichkeit zu prüfende Substanz in Berührung mit Luft sich leicht oxydirt. Derselbe ist ohne Zweifel noch der Vereinfachung und Verbesserung fähig; aber seine Zusammenstellung und Handhabung ist schon in dieser Form nicht mit Schwierigkeiten verknüpft.

Das Princip des Apparates gründet sich ganz auf die von Victor Meyer gemachten Angaben.

a ist ein weites, nicht zu dickwandiges Glasrohr von circa 2 *cm* lichter Weite, das an seinem unteren Ende in ein engeres, dem Ausflussrohr der Gay-Lussac'schen Bürette ähnlich gebogenes Rohr p ausläuft. Dies steht in Verbindung mit dem Filtrirapparat c d. Im Innern des Rohres a befindet sich ein etwas engeres, herausnehmbares Rohr b, welches unten bei k durch ein eingeschmolzenes Stück Platindrahtnetz abgeschlossen ist. Oben bei i befinden sich an diesem Rohr ausserdem noch drei oder vier kleine Oeffnungen. Es dient zur Auf-

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **8**, 350; diese Zeitschr. **15**, 348.

) Daselbst **8, 998; diese Zeitschr. **15**, 347.

***) Loc. cit. und Michaelis, Ausführl. Lehrb. der anorg. Chemie, Braunschweig 1878. I. Abth. p. 186.

nahme der Substanz, deren Löslichkeit bestimmt werden soll, während in das es umgebende Rohr a bis in die Höhe von i das zweckmässig schon vorher kalt gesättigte Lösungsmittel gebracht wird. Ist die Substanz leichter als das Lösungsmittel, so hüllt man sie zweckmässig in eine Düte aus Platin- oder Silberdrahtnetz ein. Der Kugeltrichter c enthält ein kleines Faltenfilter, und das durch einen eingeriebenen Glasstöpsel dicht verschliessbare und gewogene, circa 40 *cc* fassende dünnwandige Wägfläschchen d trägt das Rohr o und den kleinen Kühler g^1, dessen Kühlmantel eine Länge von 16 *cm* hat. Das Rohr a trägt ebenfalls einen solchen Kühler g von denselben Dimensionen, und beide werden durch eine Wasserleitung auf die, aus der Zeichnung ersichtliche Weise gespeist. Beide Kühler sind oben mit den kleinen, abwärts gebogenen Chlorcalciumröhren h und h^1 versehen. Der Kühler g^1 wird übrigens erst beim Filtriren mit dem Rohr o verbunden, und unter Umständen können sowohl der eine oder andere, als auch beide einfach durch Chlorcalciumröhren ersetzt werden, wenn nämlich das Lösungsmittel nicht leicht flüchtig, oder die Lösungstemperatur verhältnissmässig niedrig ist. Da, ausser dem Wasser, die meisten Lösungsmittel den Kautschuk mehr oder weniger angreifen, so verwendet man am ganzen Apparat zweckmässig nur gute Korkstopfen. Die bei f und e müssen vorher durch geeignete Ligaturen (geschmolzene Guttapercha) gut gedichtet werden. Aeusserst bequem erweisen sich hierzu sogenannte Gummikappen mit einem und zwei Rohransätzen zum Durchlassen der Röhren o und p, sowie des Trichters c. Werden dieselben noch an den Glasröhren o und p, sowie unter den Rändern des Fläschchens d und Trichters c vermittelst Drahts festgebunden, so isoliren sie die Stopfen vollständig. Der ganze Apparat steht bis l in einem grossen, weiten Becherglas unter Wasser, oder für höhere Temperaturen unter entsprechenden Salzlösungen. Durch den Rührer m lässt sich die Temperatur des Wasserbades gleichmässig vertheilen. Ist der Apparat in der Weise zusammengestellt, so erhitzt man das Wasserbad zum Sieden, und leitet einen raschen Strom trockner Luft durch die Röhre o, indem man mit dem Rohr a einen Aspirator in Verbindung setzt. Hierdurch wird der ganze Apparat sehr gleichmässig getrocknet, und erst nachdem dies geschehen, beschickt man ihn mit der Röhre b und dem Lösungsmittel. Man erwärmt jetzt das Wasserbad auf die bestimmte Temperatur und regulirt dann die Flamme. Nach etwa 10 Minuten ist die Temperatur im Innern des Rohres a gleich der des umgebenden Wassers. Fortwährend lässt man



nun, um die Flüssigkeit mit dem Untersuchungsobject gleichmässig in Berührung zu bringen, durch ein Chlorcalciumrohr bei o einen langsamen Strom trockener Luft, oder eines indiffirenten Gases einströmen, und sorgt durch geeignete Regulirung dafür, dass die Blasen in nicht zu kurzen Intervallen durch das Rohr a aufsteigen. Man hat dabei eine Abkühlung der Lösung, wie ich mich oft überzeugt habe, nicht zu befürchten, weil der langsame Gasstrom auf dem langen Wege durch den Filtrirapparat die Temperatur seiner Umgebung bereits annimmt. Durch die Circulation der concentrirteren und verdünnteren Schichten durch die Oeffnungen bei i und k in der Röhre b wird schon eine gleichmässige Concentration des Lösungsmittels erzielt, und die Erschütterung, welche der hindurchstreichende Gasstrom in der Flüssigkeit verursacht, verhindert eine Uebersättigung der Lösung. Beim Filtriren hat man nur nöthig, den Kühler g^1 einzuschalten, und den Gasstrom durch das Chlorcalciumrohr h eintreten zu lassen, worauf die Flüssigkeit in wenigen Secunden durch das kleine Faltenfilter filtrirt. Möglichst rasch entfernt man dann das Wasserbad, und taucht den Apparat in kaltes Wasser. Nachdem das Wägefläschchen gut mit Filtrirpapier abgetrocknet ist, verschliesst und wägt man es. Das Lösungsmittel wird, wenn thunlich, aus dem Fläschchen direct abdestillirt, um Verluste möglichst zu vermeiden.

Folgende Resultate, welche mir die Brauchbarkeit des Verfahrens hinlänglich darzuthun scheinen, wurden mit dem Apparate erhalten:

Löslichkeit des Kaliumchlorats in Wasser, bei 99°.

I. Lösung = 24,9670 *g* enthielt:
Wasser = 16,0370 *g*
$KClO_3$ = 8,9300 *g*

II. Lösung = 20,7653 *g*
Wasser = 13,3483 *g*
$KClO_3$ = 7,4170 *g*

I = 55,67 %; II = 55,56 %.

Victor Meyer fand in drei Fällen bei 98°
I = 55,54 %; II = 55,40 %; III = 55,55 %.

Löslichkeit des Cinchonins in Chloroform bei 50°.

I. Lösung = 29,4403 *g* enthielt:
Chloroform = 29,2738 *g*
Cinchonin = 0,1665 *g*

II. Lösung = 31,3150 *g* enthielt:
Chloroform = 31,1400 *g*
Cinchonin = 0,1750 *g*
I = 0,568 %; II = 0,562 %.

Löslichkeit des Cinchonidins in absolutem Aether bei 32°.

I. Lösung = 5,9643 *g* enthielt:
Aether = 5,9479 *g*
Cinchonidin = 0,0164 *g*
II. Lösung = 8,5915 *g* enthielt:
Aether = 8,5699 *g*
Cinchonidin = 0,0216 *g*
I = 0,274 %. II = 0,253 %.

Ein dritter Versuch mit gewöhnlichem Aether ergab 0,205 %.

Löslichkeit von Quecksilberchlorid in absolutem Aether bei 33,5°.

I. Lösung = 11,0963 *g* enthielt:
Aether = 10,4858 *g*
Sublimat = 0,6105 *g*
II. Lösung = 10,9727 *g* enthielt:
Aether = 10,3657 *g*
Sublimat = 0,6070 *g*
I = 5,91 %; II = 5,85 %.

Der in Vorstehendem beschriebene Apparat lässt sich in etwas vereinfachter Construction und in grösseren Dimensionen mit Vortheil auch als Heissfiltrirapparat benützen. Ich will ferner nicht unerwähnt lassen, dass es, bei entsprechender Verkleinerung des Apparates (etwa um die Hälfte) und zweckmässiger Anordnung desselben, leicht gelingt, ihn nach dem Vorschlage Victor Meyer's in einer Allonge im Dampfstrom zu erhitzen.

Es ist mir schliesslich eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Oudemans für seinen freundlichen Rath, und Herrn G. F. Waller für seine werthvolle Unterstützung bei Ausführung dieser Versuche, meinen besten Dank zu sagen.

Delft, am 16. Januar 1879.



Scheibler's Calcimeter, reconstruirt und für den gleichzeitigen Gebrauch als Azotometer vorgerichtet.

Von

A. Gawalovski in Brünn.

(Hierzu Fig. 1—3 auf Taf. III.)

Bereits in dieser Zeitschrift 1874 pag. 409—410 Fig. 20—21 (ferner in der Zeitschrift für Zuckerindustrie im deutschen Reich, 1875 pag. 337, endlich Muspratt-Stohmann, techn. Chemie, III. Auflage 3. Band pag. 1880) habe ich die Vorzüge des Scheibler'schen Calcimeters, welche derselbe allen anderen, gleichen Zwecken dienenden, volumetrischen Apparaten gegenüber hat, hervorgehoben, und wenn ich hiermit nochmals eine Reconstruction dieses Geräthes empfehle, so beabsichtige ich keineswegs das ursprüngliche zu verdrängen, sondern ich richte mein Bestreben nur dahin, dem Apparat die möglichst praktische Form zu geben.

Zum besseren Vergleiche beider Constructionen behalte ich die gleichlautenden Buchstabenbezeichnungen, wie solche in dem oben citirten Aufsatze gewählt wurden, bei.

Als Zersetzungsgefäss benütze ich die Formen A_1 und A_2 Fig. 1. Dieselben scheinen mir der ursprünglichen Scheibler'schen Zersetzungsflasche gegenüber entschieden vortheilhafter, da bei letzterer die Undichtigkeit der Kautschukeprouvette einestheils, anderntheils das unbequeme Einsenken derselben leicht Veranlassung zu verunglückter Ausführung der Analyse geben.

Die Füllung der Zersetzungsflaschen A_1 und A_2 ist in der Zeichnung (Fig. 3) genugsam ersichtlich gemacht worden. Die Säure (1 Theil Salzsäure, 2 Theile Wasser, $^1/_4$ Theil Kupferchlorid) bewahre ich sammt der Säurepipette in dem Vorrathsgefäss (Fig. 3).

Die in A_1 oder A_2 entwickelte Kohlensäure gelangt durch den dickwandigen, von aussen mit Schellacklösung gefirnissten Schlauch r (Fig. 1) in die feine Kautschuckblase K. Letztere hat nicht die von Scheibler angenommene Kugelform, sondern ist länglich und hängt in B_2, einer Flasche (nach Art der Bunsen'schen Waschflaschen construirt). Die dem entwickelten Kohlensäurevolum entsprechende atmosphärische Luft wird aus B_2 durch u und t in das Messrohr C verdrängt. u ist bei q_1 durch einen Quetschhahn mit Stellschraube absperrbar, doch bleibt dieser bei der Kohlensäureermittelung geöffnet.

q ist der Lufthahn und dient zum Ausgleich des Niveaus in C und D.

Der Glaskörper t enthält ein Thermometer, welches unmittelbar die Temperatur der von B_2 nach C verdrängten Luft angibt.*)

C und D construirte ich nicht als zwei neben einander stehende Communicationsröhren, sondern ich bringe C unmittelbar in D selbst an, so dass der geringste Niveauunterschied sofort zu erkennen ist; besonders deutlich ist ein tieferer Stand des Wassers in C bemerkbar, da die Röhre sofort unter dem Niveau von D in Folge der Reflexion wie mit Quecksilber gefüllt erscheint.

Der Wasserablass aus C beziehungsweise D in E ist wie bei Scheibler's Apparat.

Soll der Apparat zur Azotometrie dienen, so schliesst man q_1 und verbindet q mit A_1 oder A_2, nachdem vorher der bei q angebrachte Quetschhahn (der sogenannte Lufthahn bei der Kohlensäurebestimmung), gänzlich entfernt wurde, bringt in die Zersetzungsflasche die auf Salpetersäure u. s. w. zu analysirende Substanz nebst Aluminiumspänen, in die angeblasene Eprouvette S_1 beziehungsweise in die eingeschmolzene Eprouvette S_2 die Kalilauge und misst in C den entwickelten Wasserstoff.

Ich erwähne nur noch, dass vorstehender Apparat bereits 1875 bei der Ausstellung landw. Lehrmittel zu Mödling exponirt wurde, und in der permanent ausgestellten Collection daselbst verblieb. Die ersten Geräthe hierzu lieferte Herr Chr. Syré in Schleussingen, und kann ich die Ausführung der Arbeit nur loben.

Gegenwärtig stehe ich mit der ersten thüringischen Glasinstrumentenfabrik von Alt, Eberhardt und Jäger wegen alleiniger Uebernahme der vorstehend beschriebenen Reconstruction in Unterhandlung.

---

*) Bei den ersten Apparaten habe ich das Thermometer unmittelbar in B_2 (siehe Fig. 2 B_1) angebracht, wie auch in den oben citirten Abhandlungen ein kleines Woulfe'sches Fläschchen zwischen A und B eingeschaltet, worin, so wie bei der Construction B_1, immer die Temperatur der entwickelten Kohlensäure selbst gemessen wurde. Ich habe diese Einrichtung aus dem Grunde nach Zeichnung Fig. 1 abgeändert, weil in C die verdrängte Luft nach Volum und Wärme gemessen werden soll, es daher auch richtiger ist, wenn das Thermometer in diese eingesenkt ist, da die in A entwickelte Kohlensäure und die in C gemessene Luft meist eine Wärmedifferenz von $^1/_2$—1° Celsius aufweisen.

Zusammenstellung diverser Filtrirpapiere des Handels.

Von

A. Gawalovski in Brünn.

Meine im Bande **16**, pag. 59—61 dieser Zeitschrift veröffentlichte Arbeit über Untersuchungen von Filtrirpapieren diversen Ursprungs, veranlasste Herrn G. Lindström vom Reichsmuseum, Wetenskaps-akademie in Christiania (Norwegen), mir einige neue Marken schwedischer Filtrirpapierfabrikate zur Begutachtung zu senden, deren Resultat ich hier, gleichsam als Supplement zu oben citirter Arbeit, mittheile.

Herr Lindström übersandte mir

eine Partie Original-Munktell mit dto. Wasserzeichen,

sodann

Marke: C. F. Sjögren No. 1 }
« « « 2 } sämmtlich mit dem gleichlautenden Wasserdruck.
« « « 3 }

Die chemische Untersuchung liess ich bei allen vier Papierproben durch meinen Assistenten, Herrn A. Spitzer, in gleicher Weise vornehmen, wie ich seiner Zeit die ersten Proben (s. obig. Citat) ausführte, und spreche ich demselben hier meinen besten Dank für die exacte Durchführung aus.

Zum bequemeren Vergleich behalte ich die frühere tabellarische Anordnung bei:

Gattungs-Firma. (Marke).	Bezugsort.	Preis pro 1 Buch = 24 Bg.		Durchschnitt von 15 Filtern à 5 *cm* Rad.			Qualitative Eisenreaction	Dimension in Cent.-M.	
		M.	Pf.	1 Filter bei 100° Celsius getrocknet *g*	Asche von 1 Filter *g*	% Asche		Länge	Breite
Munktell	Von	—	—	0,3995	0,0022	0,55	Spuren	42	52½
C. F. Sjögren Nr. 1	G. Lindström aus	1	70	0,4490	0,0033	0,73	do.	42½	52
„ „ 2	Christiana direct privat	2	25	0,419	0,0020	0,48	do.	42½	52½
„ „ 3	eingeschickt.	2	80	0,458	0,0019	0,42	höchst geringe Spuren.	43	52½

	bei Munktell	bei Sjögren 1	2	3
Farbe der Asche . .	gelblichbraun,	do.	fleischfarben,	gelb.
Chlorreaction . . .	—	Spur,	Spur,	höchst geringe Spur.

Gleichzeitig untersuchte ich 2 Sorten österreichischer Erzeugung, die folgende Resultate ergaben:

Gattungs-Firma. (Marke).	Bezugsort.	Preis per 1 Buch = 24 Bg. M.	Pf.	Durchschnitt von 15 Filtern à 5 *cm* Rad. 1 Filter bei 100° Celsius getrocknet *g*	Asche von 1 Filter *g*	% Asche	Qualitative Eisenreaction	Dimension in Cent.-M. Länge	Breite.
Friedmann (gewöhnlich.)	Friedmann Brünn	—	28	0,467	0,0049	1,05	beträchtlich	36³/₄	44
A. Schmidt in Gr.-Ullersdorf.	Linka & Rosola Brünn	—	60	0,5078	0,0021	0,41	Spuren	45	58

	bei Friedmann	bei A. Schmidt
Farbe der Asche . .	gelbbraun,	bräunlich.
Chlorreaction . . .	Spuren,	Spuren.

Das Ullersdorfer Fabrikat mit Salzsäure behandelt und mit Wasser bis zur neutralen Reaction gewaschen ergab:

Durchschnitts-Gewicht eines Filters 0,4894 *g* } Durchschn. von 15 Fil-
" einer Filterasche 0,00098 " } tern à 5 *cm* Rad.

Eisenreaction: höchst geringe Spur.

Chlorreaction: —

Asche: schwach gelblich.

Aschen-Procente: 0,20 %.

Sonach würde die Marke 2 Sjögren dem eingesandten Original-Munktell'schen gleichkommen, die Marke 3 jedoch noch qualitativ überlegen sein.

Auffällig bleiben aber immerhin die abweichenden Zusammensetzungen der Munktell'schen Papiere.

Wohl mache ich darauf aufmerksam, dass die von Lindström eingesandte Probe jedenfalls original und maassgebend war; dieselbe

trug auf jedem Bogen das Wasserzeichen J. H. Munktell, links unten in der Ecke eines Bogens, parallel mit dem Bogenrande, während die früher (1877) analysirten gleichnamigen Marken das Wasserzeichen das eine Mal mitten im Bogen, dann wieder diagonal in der Ecke u. s. w. aufwiesen.

Eine Unterschiebung imitirter Marken war damals um so weniger ausgeschlossen, als ich keines direct von Stockholm bezog.*)

Sind aber die von mir im Jahre 1877 untersuchten Marken »Munktell« nicht Original gewesen, so spricht dies nur zum Nachtheile der Fabrik, da dann solche besser wären, als die Originalmarke selbst.

Ob dies in einer Unegalität des Fabrikates oder in unterschobener Waare zu suchen ist, bleibt unter solchen Umständen wohl gleichgültig, da hierdurch auf einer Seite die mindere Qualität des Originalpapieres gegenüber den imitirten Marken, anderseits wieder die Ungleichheit des Erzeugnisses documentirt wird.

Ich komme jetzt nochmals auf die analytischen Resultate des österreichischen Papiers (A. Schmidt in Gr. Ullersdorf) zurück.

Dieses Fabrikat ist an und für sich von derartig vorzüglicher Qualität, dass es füglich mit den schwedischen Fabrikaten in die Schranke treten kann.

Fresenius (in seiner qualit. Analyse, 14. Aufl. pag. 10 und quant. Analyse, 6. Aufl. Bd. I, p. 88) macht auf das Auswaschen der gewöhnlichen Filtrirpapiere mit Salzsäure, als eine unerlässliche Behandlung des Papiers für den analytischen Gebrauch, aufmerksam, und wird der Leser, bei Vergleich meiner beiden Analysen des Ullersdorfer Papiers in eclatanter Weise die Wichtigkeit dieser Anempfehlung würdigen.

Das Papier stieg durch das Auswaschen mit Salzsäure in der Qualität derart, dass es sämmtliche schwedische Sorten übertrifft.

Abgesehen davon ist der Preis ein derartiger, dass auch wenn man aus einem Buche des — übrigens sehr egalen und fehlerfreien — Papiers nur den vierten Theil auswählte, man noch immer nicht auf die Kosten der schwedischen Marke käme.

---

*) Die Bd. 16, Seite 60 dieser Zeitschrift unter Munktell, Stockholm angeführte Species wurde mir als direct bezogene Waare aus sehr verlässlicher Hand überlassen.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

H. Fresenius.

Ueber eine neue Lichteinheit für die Photometrie hat A. Vernon Harcourt*) Mittheilungen gemacht. Da die Intensität des in England eingeführten Normallichtes — eine mit etwas Wachs versetzte Walrathkerze (6 auf's Pfund), welche in der Stunde 120 Grains verbraucht — je nach der Reinheit der Substanz, der Art des Dochtes, sowie der Temperatur und dem Barometerstande sehr erhebliche Aenderungen (nach des Verfassers Versuchen 6 % und mehr) erleidet, so schlägt Harcourt eine andere Lichteinheit vor, ohne jedoch das gebräuchliche Normalmaass, die Kerze, fallen zu lassen. Es soll vielmehr statt der veränderlichen und nicht mit hinreichender Genauigkeit bestimmten Lichtstärke einer gewöhnlichen Kerze eine Flamme angewandt werden, welche, indem sie durch die Verbrennung einer bestimmten Menge reiner Substanz von constanter Zusammensetzung erzeugt wird, eine immer gleiche Lichteinheit besitzt. Die von dem Verfasser hierzu empfohlene Substanz ist Pentan, erhalten durch fractionirte Destillation von amerikanischem Petroleum. Die bei 50° C. abdestillirende Flüssigkeit besteht nach wiederholter Rectification, wie der Verfasser durch die Analyse und Dampfdichtebestimmung nachweist, aus fast reinem Pentan. Man mischt eine bestimmte Quantität hiervon mit einer gemessenen Menge Luft, in welcher die flüchtige Flüssigkeit rasch und vollständig verdampft und lässt dieses Gemenge aus einem Brenner von bestimmter Weite unter bestimmten Druck- und Temperaturverhältnissen ausströmen, so dass innerhalb einer gewissen Zeit ein bestimmtes Gasvolum verbrennt und dadurch eine völlig ruhige Flamme von bestimmter Höhe entsteht. Die Luft wird in einem durch Wasser abgesperrten Gasometer abgemessen und das Pentan als Flüssigkeit durch eine mit Hahn versehene Trichtervorrichtung hineingebracht. Die mit der Temperatur wechselnde geringe Absorptionsfähigkeit des Wassers für Pentan verursacht keine in Betracht kommenden Fehler, wie der

*) Chem. News 36, 103.



Verfasser durch besondere Versuche zeigt. Ebenso erwies sich bei verschiedenen Temperatur- und Druckverhältnissen das Gemenge als ein vollkommenes Gas, welches keine Condensation oder anormale Contraction erleidet, wenn man es nicht einer Temperatur von 4^0 C. und einem Druck von 1,2 Atmosphären aussetzt.

Folgendes sind die Zahlenwerthe, durch welche die neue Lichteinheit bestimmt ist: 600 Vol. Luft werden mit dem Dampfe von 1 Vol. flüssigen Pentans (entsprechend 210 Vol. Dampf bei 15,6^0 C.) gesättigt; der Durchmesser des messingenen Brenners ist $^1/_4$ Zoll engl. (6,34 *mm*), die Temperatur 60^0 F. (15,6^0 C.), der Druck 30 Zoll engl. (762,1 *mm*); der Consum beträgt in der Stunde $^1/_2$ Cubikfuss (14,1577 *l*) des Gemenges. Die dadurch erzeugte Lichtintensität entspricht der in England durch Parlamentsacte festgestellten, d. h. der Flamme einer Walrathkerze (6 auf's Pfund), welche in der Stunde 120 Grains verbraucht.

Zur Absorptionsspectralanalyse. Man beschäftigt sich gegenwärtig vielfach mit der Frage, ob jede chemische Verbindung ein eigenes Spectrum habe. Hinsichtlich der Absorptionsspectren haben die neuesten Untersuchungen*) gezeigt, dass dies vorläufig nicht anzunehmen ist. Zu demselben Resultat gelangt J. Landauer**) bei Versuchen über das optische Verhalten des Safranins.

Die Salze des Safranins zeigen bekanntlich die merkwürdige Reaction***), dass die rothe Farbe ihrer Lösung auf Zusatz von concentrirten Säuren, besonders von Schwefelsäure, in violett, indigoblau, blaugrün und zuletzt in smaragdgrün übergeht. In umgekehrter Reihenfolge tritt der Farbenwechsel auf, wenn Safranin in starken Säuren gelöst und der Flüssigkeit allmählich Wasser zugefügt wird.

Bei der spectroskopischen Betrachtung dieser Lösungen stellte sich heraus, dass jeder der erwähnten Farben ein eigenes Spectrum zukommt. Die grüne Lösung löscht die violetten, blauen und rothen Strahlen aus, die blaugrüne verhält sich ebenso bis auf die Nichtabsorption eines Theiles der rothen Strahlen; die blaue Lösung nimmt nur gelbes Licht hinweg und je mehr die Farbe durch Wasserzusatz in's Violette und

*) Vergl. d. Zeitschr. **17**, 206 und 475.

) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **11, 1772. Vom Verfasser eingesandt.

***) Hofmann und Geyger, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **5**, 531.

Rothe umschlägt, desto mehr geht die Absorption auf den grünen Theil des Spectrums über.

In der Originalabhandlung sind diese verschiedenen Spectren durch Abbildungen veranschaulicht.

Für den Grund der Wandlung in Farbe und Spectrum hält der Verfasser die Bildung verschiedener Hydrate. Unterstützt wird diese Ansicht dadurch, dass die Farbenwandlung auch beim Eindampfen der Lösungen entsteht und durch Wasserzusatz wieder in umgekehrter Reihenfolge hervorgerufen werden kann.

Wenn das Absorptionsspectrum für die Natur einer Verbindung völlig charakteristisch sein soll, so muss es auffallen, dass eine so geringe Veränderung der chemischen Zusammensetzung, wie sie in der Bindung von Hydratwasser besteht, eine so wesentliche Veränderung der optischen Eigenschaften hervorbringt.

Zur Bestimmung von Siedepunkten mit geringen Mengen Flüssigkeit. In dieser Zeitschrift **17**, 335 habe ich über zwei zu diesem Zweck empfohlene auf gleichem Principe beruhende Methoden berichtet.

Dasselbe Princip liegt auch einem von A. van Hasselt*) angegebenen Verfahren zu Grunde, zu dessen Ausführung sich der Verfasser des durch Fig. 4 u. 5 auf Taf. II dargestellten Apparates bedient. Ein kleines, etwa 8 *cm* langes und 1,2 *cm* weites, starkes Reagensgläschen wird grossentheils mit Quecksilber und dann mit der betreffenden Flüssigkeit, deren Siedepunkt bestimmt werden soll, gefüllt,**) mit der Hand verschlossen und in einem kleinen, starkwandigen, ebenfalls mit Quecksilber gefüllten Becherglas unter Quecksilber umgedreht. Aus dem Bechergläschen wird nun so viel Quecksilber entfernt, bis es noch 1—2 *cm* über dem Boden steht, dann mittelst eines guten Korkes das Reagensgläschen sowie ein Thermometer befestigt. Die ganze Vorrichtung wird in ein grösseres Becherglas, in welchem sich eine Rührvorrichtung (Fig. 5) befindet, eingesetzt und Wasser oder Oel eingegossen, so dass das Reagensgläschen ganz bedeckt ist;***) schliesslich wird in der aus der Abbildung ersichtlichen Weise ein Millimetermaassstab angebracht. Das ganze wird auf einem Sandbade erwärmt und dabei der Rührer

*) Maandblad voor Natuurwetenschappen **6**, 77 u. 113. Vom Verf. eingesandt.

**) Selbstverständlich muss das Gefäss und das Quecksilber ganz rein sein, weil sonst leicht Luft im Gläschen bleibt, die den Versuch beeinträchtigen würde.

***) Die Luft entweicht aus dem kleinen Bechergläschen durch eine dritte Oeffnung des Korkes.

fleissig in Bewegung gesetzt. Beträgt die Dampfspannung 760 *mm*, so liest man die Temperatur ab und hat somit den Siedepunkt bestimmt. Dabei muss natürlich der Wasserdruck in dem grösseren Gefäss und der Barometerstand berücksichtigt werden. Beträgt z. B. die Höhe der Wassersäule 70 *mm* und der Barometerstand 760 *mm*, so muss die Temperatur abgelesen werden, wenn das Quecksilber im Reagensgläschen 5 *mm* höher steht als ausserhalb.

Ausser zur Siedepunktsbestimmung lässt sich der Apparat auch zur Prüfung des Petroleums auf leichtflüchtige Bestandtheile benutzen.

Ein verbesserter Quecksilberdestillirapparat. A. Weinhold hat vor einigen Jahren einen Quecksilberdestillirapparat beschrieben,*) der seitdem durch ihn selbst und andere, hauptsächlich durch Bosscha,**) mehrfache Verbesserungen erfahren hat.

Der Apparat in seiner neuen, verbesserten Form ist auf Taf. I abgebildet. Weinhold***) beschreibt ihn folgendermaassen:

«Der Fusstheil des Apparates ist ein Kasten zur Aufnahme etwa verschütteten Quecksilbers, auf ziemlich starken Leisten stehend, so dass genügend Raum ist, um ein flaches Gefäss unterschieben zu können, wenn das in dem Kasten sich ansammelnde Quecksilber einmal durch ein dazu angebrachtes, für gewöhnlich mit einem Korke verstopftes Loch abgelassen werden soll; etwaige Fugen und Risse des Kastens werden mit starkem Hanfpapier verleimt, um Quecksilberverluste zu vermeiden.†) Auf dem Fussgestell erhebt sich eine feste Holzwand, auf der Rückseite durch eine in der Figur nicht sichtbare Strebe verstärkt; diese Wand trägt sechs kleine feste Console zur Aufnahme verschiedener Theile des Apparates; ein siebentes Consol sitzt an einem besonderen, zwischen den Leisten u u verschiebbaren Brettchen, das sich in beliebiger Höhe feststellen lässt, indem man den eisernen Stift v durch ein Loch dieses Brettchens und eines der Löcher in der hölzernen Wand hindurchsteckt. Das oberste Consol trägt einen Babo'schen vierfachen Brenner, dessen hohler Fuss durchbohrt und mit einer eingelötheten Messingröhre versehen ist, um das Rohr b durchzulassen;

*) Carl's Rep. f. Exp.-Physik **9**, 69.

**) Catalogue of the Loan Collection, London 1876, Nr. 2423.

***) Carl's Rep. f. Exp.-Physik **15**, 1. Vom Verfasser eingesandt.

†) Würde der Apparat in einem Zimmer mit quecksilberdichtem Fussboden aufgestellt, wie ihn die Eudiometerzimmer der Laboratorien vielfach besitzen, so wäre der Kasten besser durch ein Brett ohne Rand zu ersetzen.

der Schornstein des Brenners ist entfernt und die ringförmige Brenneröffnung mit einem aufgedrückten ringförmigen Stück von feinem Drahtnetz bedeckt, so dass auch bei sehr kleiner Flamme kein Zurückschlagen nach unten stattfindet. Das nächste Consol trägt einen Gasdruckregulator;*) das Leuchtgas gelangt aus dem Druckregulator nach einem Reichert'chen Wärmeregulator**) d mit kugelförmigem Gefäss und horizontal umgebogenem Rohr und aus diesem nach dem Brenner; die zur Verbindung dienenden Kautschukschläuche liegen zum grössten Theile auf der Rückseite der Holzwand und treten nur mit ihren Enden durch genügend weite Löcher nach vorn. Der Wärmeregulator sitzt an einem leicht abnehmbaren Arme i; e ist eine conische Hülle aus Eisenblech, welche die Kugel a und die des Wärmeregulators in einigen Millimetern Abstand umgibt; sie hat einen winkelig gebogenen Ansatz, der in einer an die Holzwand angeschraubten Oese steckt, so dass auch die Hülle leicht abzunehmen ist. Das dritte feste Consol trägt die Mariotte'sche Flasche h, welche durch untergelegte Brettchen mehr oder weniger hoch gestellt werden kann, und das aus einer umgekehrten Flasche mit abgesprengtem Boden bestehende Gefäss g. In den Hals dieser Flasche ist ein durchbohrter Kork eingekittet. Das Glasrohr b, welches oben die als Destillirgefäss dienende Kugel a trägt, ruht mit seinem unteren, schräg abgeschnittenen Ende auf diesem Korke; das lange Rohr kk ist in den Kork streng eingepasst; es geht durch b hindurch und mündet im obersten Theile von a. Das untere Ende von kk mündet nahe am Boden des kleinen, mit seitlichem Abflussrohr versehenen Quecksilberreservoirs l. Das seitwärts an kk angesetzte Rohr m dient zur Verbindung mit dem Trockengefäss r und der Quecksilberluftpumpe n o p q. Der abwärts gehende Arm von m ist in den Hals von r luftdicht eingeschliffen; der aufwärts gehende Arm f ist mit der Pumpe durch einen kurzen Kautschukschlauch verbunden, der festgebunden und mit geschmolzenem Talg überzogen wird — es könnte auch diese Verbindung durch Ineinanderschleifen der betreffenden Rohrenden hergestellt werden. In das Gefäss r kommt englische Schwefelsäure; ein unter dasselbe geschobener, auf dem vierten Consol ruhender Kork verhindert das Herunterfallen, so lange im Apparate noch kein Vacuum vorhanden ist und also r noch nicht durch den Luftdruck getragen wird; die geschliffenen Theile wer-

*) Experimentir-Gasdruckregulator von S. Elster, Berlin N. O., Neue Königstr. 67.

**) Diese Zeitschrift 11, 34.

den durch Bestreichen mit einer Spur Talg gedichtet. Das enge Fallrohr n der (Sprengel-Crookes'schen) Luftpumpe mündet in das mit seitlichem Abflussrohr versehene Quecksilberreservoir p; der Zufluss des Quecksilbers erfolgt durch das Rohr o; dieses ist unten zu einer feinen Spitze ausgezogen und durch einen umsponnenen Kautschukschlauch mit dem beweglichen Reservoir q — ebenfalls einer umgekehrten Flasche mit abgesprengtem Boden — verbunden. Die Röhren n und o sind mit durchbohrten Korken in Löchern des dritten und fünften Consols festgeklemmt; die Gefässe l und p sind ebenso in dem sechsten Consol befestigt und ruhen überdies auf dem Fussbrett des Apparates.

Um den Apparat in Thätigkeit zu bringen, verfährt man folgendermaassen: Man legt unter die Mariotte'sche Flasche so viele Brettchen, dass das untere, in der Flasche befindliche Ende des Rohres w um etwa 1 *cm* weniger unter der Mitte der Kugel a steht, als die Höhe des Barometerstandes beträgt; bis zu der nämlichen Höhe füllt man g mit einem Theile des zu destillirenden Quecksilbers. Mit einem anderen füllt man die Flasche h bis zum Halse; wenn man nun den mit einer Spur Wasser befeuchteten Kautschukpfropf langsam in den Hals von h eindrückt, so steigt das Quecksilber in w und x, bis es in letzterem Rohre nach g überfliesst; der Heber x muss aus engem Rohre (2 *mm* weit) sein, damit er sich ordentlich mit Quecksilber füllt. Ist in h nicht so viel Quecksilber, dass sich der Heber beim Einsetzen des Pfropfens von selbst füllt, so hilft man durch vorsichtiges Blasen an dem Rohre w nach. Das Gefäss l füllt man bis zur Höhe der seitlichen Abflussröhre mit reinem Quecksilber; dann stellt man das Consol, welches q trägt, so, dass seine obere Fläche in die Höhe der Einmündungsstelle von o in n kommt. Jetzt füllt man q mit reinem Quecksilber; dieses fliesst nach n und führt die Luft aus dem Apparate mit fort. In dem Maasse, als die Luft im Apparate verdünnt wird, steigt das Quecksilber aus l in k und aus g in dem ringförmigen Zwischenraume zwischen k und b auf; um so viel es in b steigt, um so viel verringert man die Höhe von q. Das aus p ablaufende Quecksilber wird immer in q wieder aufgegossen; zuletzt muss das Quecksilber bis etwa zur Mitte der Kugel a steigen und q bis ziemlich zur Höhe des unteren Endes von o herabgelassen sein.

Wenn das Quecksilber in dem Rohre n keine Luft mehr mitnimmt und die fallenden Tropfen mit hartem, metallischem Klange aufschlagen, beginnt man mit dem Erwärmen. Man bringt anfangs das verschieb-

bare Gewicht auf dem Regulatorhebel ganz an das Ende des längeren Armes und öffnet den Hahn der Gasleitung nur so weit, dass über dem Drahtnetz des Brenners c nur eine ganz kleine, etwa 5 *mm* hohe, die Kugel a noch nicht berührende Flamme brennt. Wenn das Quecksilber in a auf etwa 200^0 erwärmt ist, verdampft es lebhaft, aber ohne alles Blasenwerfen: die entwickelten Dämpfe verdichten sich in dem Rohre k und wärmen dabei das in der oberen Hälfte von b befindliche Quecksilber vor; die verdichteten Tropfen sammeln sich in der unteren Hälfte von kk, es tritt Quecksilber aus kk nach l, und wenn das Niveau in kk barometerhoch über das Abflussrohr von l gestiegen ist, beginnt das Destillat aus l abzulaufen. Die Spannung des Quecksilberdampfes bewirkt ein schwaches Sinken des Niveaus in a; man stellt h so hoch, dass das Niveau in a bis etwa 5 *mm* über die Mitte der Kugel steigt. In dem Maasse, als Quecksilber aus a abdestillirt (etwa 600 *g* in der Stunde), fliesst anderes aus h nach g und steigt durch b auf; sobald h bis zum unteren Ende von w entleert ist, wird es neu gefüllt. Die von dem unreinen Quecksilber etwa mitgeführten Spuren von Wasser werden von der Schwefelsäure in r absorbirt, geringe Mengen von Luft, die das Quecksilber enthält, und von Sauerstoff aus oxydhaltigem Quecksilber entfernt man, indem man etwa alle halbe Stunden das Quecksilber aus y wieder nach q giesst; natürlich muss man, um kein Quecksilber zu verlieren, von y zwei Exemplare haben, deren eines man unter das Abflussrohr von p setzt, ehe man das andere in q entleert; ebenso braucht man zwei Flaschen z zum Auswechseln für das Auffangen des Destillates. Auf die Abflussrohre von l und p kann man zweckmässig eine rechteckige Glasplatte legen, die nach vorn und nach beiden Seiten so weit vorsteht, dass kein Staub in die Oeffnungen von y und z fällt; ebenso empfiehlt es sich, die Oeffnung von q mit einem runden Deckel mit übergreifendem Rande zu bedecken.

Hat man die richtige Grösse für die Gasflamme ausprobirt, so justirt man den Wärmeregulator und den Druckregulator auf folgende Weise: Man schraubt die Schraube s des Wärmeregulators so weit vorwärts, dass die Flamme zu klein wird und nur eben noch nicht verlischt, und öffnet man nun den Hahn der Gasleitung ganz; dabei wird die Flamme in der Regel wieder etwas zu gross. Jetzt gibt man durch Drehen der Schraube s der Flamme wieder die richtige Grösse und schiebt nun das Gewicht auf dem Hebel des Druckregulators so weit nach dem Drehungspunkte, dass die Flamme wieder e i n k l e i n w e n i g

zu klein wird; durch Zurückdrehen von s gibt man ihr endlich nochmals die richtige Grösse. Ist die Justirung auf diese Art ausgeführt, so behält die Flamme für alle Folgezeit die richtige Grösse auch bei sehr erheblichen Druckschwankungen. Die Aenderungen an der Schraube s und an dem verschiebbaren Gewicht des Regulators beim Justiren nehme man langsam vor, weil die Flamme wegen der merklichen Hohlräume im Brennerfusse und im Regulator ihre Grösse nicht momentan ändert. Soll der Apparat auf einige Zeit ausser Gang gesetzt werden, wie es am Abend nöthig ist, so erniedrigt man die Mariotte'sche Flasche h um etwa 1 *cm*, bevor man das Gas auslöscht, weil sonst mit dem Verschwinden des Dampfdrucks in a das Quecksilber zu hoch steigt. Beim Wiederanwärmen des Apparates am Morgen öffnet man anfangs den Hahn der Gasleitung nur so viel, dass man eben eine Flamme von richtiger Grösse erhält; nach etwa einer halben Stunde ist das Quecksilber im Wärmeregulator so weit erwärmt, dass man den Hahn ganz öffnen kann; gleichzeitig hebt man dann auch h wieder auf die richtige Höhe.

Soll der Apparat einmal gereinigt werden, was aber bei nicht übermässig unreinem Quecksilber erst nöthig ist, nachdem man mehrere Centner destillirt hat, so nimmt man den Kork unter der Trockenflasche r weg, zieht diese mit vorsichtig drehender Bewegnng nach unten ab, hebt das ganz unreine Quecksilber aus g mittelst eines Hebers heraus und destillirt es in gewöhnlicher Weise aus einer Eisenretorte.»

Der Apparat ist etwas complicirt und seine Handhabung erscheint vielleicht in der Beschreibung etwas umständlich; sie ist aber in Wirklichkeit sehr bequem und der Apparat hat sich vielfach gut bewährt.

Allen anderen Reinigungsmethoden gegenüber hat die Destillation im Vacuum den Vorzug, dass sie in einer Operation unmittelbar trocknes, oxydfreies Quecksilber liefert und zwar bei dem beschriebenen Apparate ohne jede Gefahr eines Quecksilberverlustes und continuirlich.*) Wild**) hat den Apparat sehr günstig beurtheilt:

«Vor Kurzem habe ich einen Weinhold'schen Quecksilber-Reinigungsapparat auch bei uns aufstellen lassen. Derselbe wirkt unseren bisherigen Erfahrungen zufolge so sicher und rasch, ist so ein-

*) Glasbläser R. Götze, Leipzig, Turnerstrasse 15, fertigt den Apparat in ganz vortrefflicher Weise.

**) Petersburger Repertorium f. Meteorologie 3, 145.

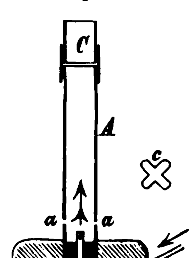
fach zu behandeln und gibt unmittelbar, bei einem fast gar nicht in Betracht kommenden Gasverbrauch ein so reines, trocknes Destillat, dass ich denselben unbedenklich weit über jede andere Reinigungsmethode setzen möchte und hiermit zur allgemeinen Benutzung glaube empfehlen zu müssen.»

Auf eine hydrodynamische Luftpumpe, welche v. Feilitzsch *) construirt hat, kann hier nur aufmerksam gemacht werden.

Gasbrenner einfacher Art zum Ersatz der Bunsen'schen Brenner kann sich jeder Chemiker leicht aus einigen Glasröhren, einem Kork und einem kleinen Brett etc. herstellen und hat man in den meisten Laboratorien Gelegenheit, verschiedene Constructionen dieser Art zu sehen. P. Ebell**) gibt zur Herstellung eines derartigen einfachen Gasbrenners folgende Anleitung.

In ein etwa 10—12 *cm* langes Stück einer Verbrennungsröhre werden durch Erhitzen in der Gebläseflamme und Hineinblasen von Luft zwei Oeffnungen a (siehe Fig. 5) erzeugt, deren Ränder zweckmässig verschmolzen werden. Damit ist das eigentliche Brennerrohr A hergestellt.

Fig. 5.



In dasselbe führt, durch einen Korkstopfen gehalten, das gläserne Gaszuleitungsrohr B, dessen Ausmündungsöffnung man durch Erweichen und Eindrücken der Wände nach dem Querschnitt c gestaltet. ***) Der aus dieser Oeffnung austretende Gasstrom ist ganz vorzüglich geeignet, sich mit der durch die Luftzuführungsöffnungen des Brennerrohres hinzutretenden Luft zu mischen. Das Brennerrohr und das Gaszuleitungsrohr stecken in einem aus Gyps oder Cement gegossenen Fuss, welcher mit Schellackfirniss überzogen werden kann, nachdem er zuvor geschwärzt ist. Da mit der Zeit die Brennerröhre stückweise von oben abspringen würde, empfiehlt es sich, einen

*) Mittheil. d. naturw. Vereins von Neuvorpommern u. Rügen, Jahrgang V, VI u. IX vom März 1876, p. 1—6 und Nov. 1877, p. 1—7 und Dingler's polyt. Journ. **229**, 339.

) Dingler's pol. Journ. **227, 85.

***) Nöthig ist es nicht, der Ausmündungsöffnung des Gaszuleitungsrohres die vom Verfasser beliebte Form zu geben, man kann sie auch einfach durch Ausziehen in geeigneter Weise herstellen. Vergleiche die von Stöckmann empfohlene einfache Gaslampe, diese Zeitschrift **13**, **27**. H. F.

Vorbrenner C mittelst eines Stückchens Kautschukschlauch aufzusetzen und von Zeit zu Zeit zu erneuern.

Auch Rud. Biedermann*) theilt die einfache Construction einer leicht herzustellenden Gaslampe mit.

Hier will ich ferner der von Lecoq de Boisbaudran**) angegebenen aus Glas und Kork leicht anzufertigenden Hähne Erwähnung thun, welche speciell für derartige aus Glasröhren etc. herzustellende Gasbrenner bestimmt sind, sich aber auch für andere Zwecke verwenden lassen. Sie werden durch die Fig. 6—8 veranschaulicht.

In Fig. 6 und 7 ist A die Einströmungsöffnung A' die Ausströmungsöffnung für das Gas (oder die Flüssigkeit). B B' sind vor der

Fig. 6.



Lampe vorsichtig hergestellte Löcher, so dass die Glasröhre A A' an den betreffenden Stellen im Uebrigen keine Formveränderung erlitten hat. Zwischen diesen beiden Löchern ist der dicht schliessende Korkstopfen C eingesetzt, zwei andere Stopfen D D und D' D' sind über die Röhre A A' geschoben. Zwischen diesen befindet sich der Glascylinder E, welcher vermittelst der Stopfen F u. F' so befestigt ist, dass er sich verhältnissmässig leicht um das Rohr A A' drehen lässt; der eingesetzte und mit einem Spalt H H versehene Kork G dient dazu das Loch B' zu öffnen und zu schliessen, je nachdem der Cylinder E gedreht wird. Fig. 7 zeigt den Hahn geöffnet.

Fig. 7.

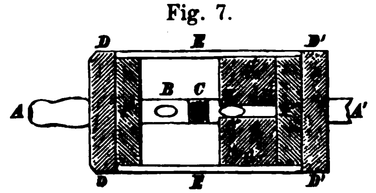
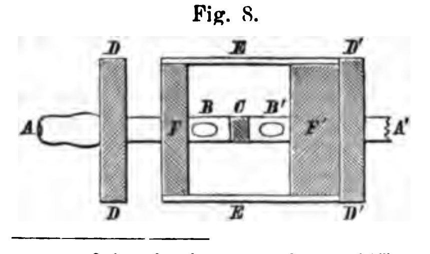


Fig. 8 stellt eine von der eben beschriebenen etwas abweichende Construction dar. Die Bedeutung der Buchstaben ist dieselbe wie bei Fig. 6 und 7. Der mit Spalt versehene Kork G ist hier weggelassen und der Stopfen F' ist länger; D und D' sind weiter von einander entfernt. Die Oeffnung und Schliessung des Hahnes resp. des Loches B' erfolgt hier durch

Fig. 8.



*) Dingler's polyt. Journ. **227**, 398.
) Bull. soc. chim. de Paris **25, 539.

Verschiebung des Cylinders E zwischen D und D'; die Figur zeigt den Hahn geöffnet.

Eine neue Spritzflasche, welche Thomas Bayley*) empfiehlt, ist nur eine unwesentliche Modification der von Emil Jacob**) construirten Spritzflasche für riechende Flüssigkeiten, weshalb hier nicht näher darauf eingegangen werden kann.

Dreiecke und Tiegelzangen mit Porzellan-Armirung. Statt der Platindreiecke sind in vielen Laboratorien schon seit langer Zeit Dreiecke im Gebrauch, deren Drähte mit Thonröhren (von den bekannten weissen, sog. holländischen Pfeifen) bekleidet sind. An Stelle der Thonpfeifenröhren wendet Clemens Winkler***) seit einiger Zeit mit gutem Erfolge Röhren aus Biscuitporzellan an. Die damit armirten Dreiecke sind, wie ich aus eigener Erfahrung bestätigen kann, recht praktisch. †)

Die bekannten Schattenseiten der gewöhnlichen Tiegelzangen veranlassten Winkler, Tiegelzangen zu construiren, an welchen die zum Anfassen der Tiegel, Deckel etc. bestimmten Arme aus Porzellan bestehen. Die Porzellanarme haben Form und Grösse der entsprechenden Theile einer gewöhnlichen, messingenen Tiegelzange und lassen sich mittelst einer besonderen Vorrichtung in eine entsprechend hergestellte eiserne Tiegelzange einsetzen und durch Schrauben befestigen. Eine zweckmässig angebrachte Stellschraube sorgt dafür, dass die Porzellanarme einander nur bis eben zur Berührung genähert werden können, wodurch ein etwaiges Zerbrechen in Folge zu starken Druckes verhindert wird.

Ueber die Haltbarkeit solcher Zangen, die gewiss manche Vorzüge haben, liegen noch keine hinreichenden Erfahrungen vor, doch scheinen sie den bei ihrer Anwendung in Frage kommenden Temperaturwechsel ganz gut zu ertragen. Beim Fallenlassen oder unvorsichtigen Hinwerfen kann allerdings ein Bruch leicht eintreten, indess lassen sich dann rasch ein Paar neue Porzellanarme einsetzen. ††)

*) Vom Verfasser als gedrucktes Manuscript eingesandt.

) Diese Zeitschrift **5, 168.

***) Briefliche Mittheilung.

†) Dieselben werden von Franz Hugershoff in Leipzig, das Stück zu 25 Pf. geliefert.

††) Franz Hugershoff in Leipzig liefert solche Tiegelzangen mit Porzellanarmen zu 5 M. 50 Pf. das Stück, ein Paar Porzellanarme zu 1 M. 20 Pf.

Auf zwei Bürettengestelle, welche Rob. Muencke*) beschrieben und durch Abbildungen veranschaulicht hat, kann hier nur hingewiesen werden. Eines derselben ist dem von R. Pribram**) empfohlenen sehr ähnlich, bei dem anderen sind mehrere Büretten in einer Reihe nebeneinander angeordnet.

Dass das schwedische Filtrirpapier seinen alten Ruf, als sei es besonders rein und liefere nur wenig Asche, welche hauptsächlich aus Kieselsäure bestehe, nicht immer verdient, darauf hat schon seit langer Zeit R. Fresenius in seiner Anleitung zur quantitativen Analyse***) aufmerksam gemacht. Ebenso hat dies Arthur von Wich in einer 1859 veröffentlichten Abhandlung †) gethan und eine Reihe von Aschenbestimmungen mehrerer aus verschiedenen Handlungen bezogener Proben schwedischen Filtrirpapieres, welche jedoch sämmtlich das Wasserzeichen J. H. Munktell trugen, sowie eine vollständige quantitative Analyse der Asche einer dieser Proben mitgetheilt.

Während Berzelius den Aschengehalt des schwedischen Filtrirpapieres zu 0,2 Proc. und Plantamour zu 0,196 und 0,216 Proc. angegeben haben, ††) fand v. Wich Aschengehalte, welche zwischen 0,38—0,597 Proc. schwankten. Auch der Bestand der von v. Wich untersuchten Asche war ein anderer als der von Plantamour untersuchten. Es ergibt sich dies am besten durch eine Vergleichung der beiden Analysenresultate, weshalb ich dieselben hier nebeneinander stelle.

	Plantamour.	v. Wich.
Kieselsäure	63,23	31,876
Kalk	12,83	21,381
Magnesia	6,21	11,301
Thonerde	2,94	14,364
Eisenoxyd	13,92	9,357
Manganoxyduloxyd	—	7,637
Alkali	—	2,162
Schwefelsäure	—	1,684
Phosphorsäure	—	0,238
Chlor	—	Spur
Kupferoxyd	—	Spur
	99,13	100,00

*) Dingler's polyt. Journ. **229**, 366.

) Diese Zeitschrift **18, 299.

***) 3. Aufl. (1853) p. 59; 6. Aufl. Bd. I p. 88.

†) Wittstein's Vierteljahresschrift f. prakt. Pharm. **8**, 187. Neuerdings wieder abgedruckt in der Zeitschr. des allgem. österr. Apothekervereins **14**, 322 (1876).

††) Vergl. Berzelius, Lehrbuch der Chemie, übersetzt von F. Wöhler 4. Aufl. Bd. 10 p. 260 und 261.

Hierzu muss übrigens bemerkt werden, dass sich die Angaben Berzelius' und Plantamour's auf das zu Lessebo bei Wexiö in Smaland verfertigte Papier, über dessen Wasserzeichen nichts mitgetheilt ist, diejenigen v. Wich's dagegen, wie schon erwähnt, auf das Papier mit dem Wasserzeichen J. H. Munktell beziehen.

In neuerer Zeit hat ferner Mohr*) wieder den hohen Aschengehalt des schwedischen Filtrirpapiers gerügt und Uelsmann**) hervorgehoben, dass das schwedische Filtrirpapier mit dem Wasserzeichen J. H. Munktell Phosphorsäure enthalte und zwar in noch grösserer Menge, als v. Wich früher gefunden hatte. A. Gawalovski***) dagegen fand bei einer vergleichenden Prüfung von 9 verschiedenen Filtrirpapiersorten in schwedischem Filtrirpapier mit dem Wasserzeichen J. H. Munktell einen Aschengehalt von nur 0,2 Proc. †)

Da die Angaben Gawalovski's mit den übrigen in der letzten Zeit hinsichtlich des schwedischen Filtrirpapieres gemachten Erfahrungen nicht im Einklange stehen, so hat Bohuslav Brauner††) ebenfalls eine Untersuchung desselben ausgeführt. Das betreffende Papier war aus Berlin bezogen und trug das Wasserzeichen J. H. Munktell.

70 *g* dieses Papieres lieferten 0,3310 *g* Asche oder 0,473 Proc. Ein Filter von 5 *cm* Radius hinterliess im Mittel aus mehreren Versuchen 0,00195 *g* Asche. Qualitativ wurden in der Asche nachgewiesen: Kieselsäure, Phosphorsäure, Thonerde, Eisenoxyd, Mangan, Kalk, Magnesia, Kali, Natron und Lithion (spectralanalytisch). Die quantitative Analyse ergab folgende procentische Zusammensetzung der Asche:

Kieselsäure	30,63
Thonerde	14,86
Eisenoxyd und etwas Phosphorsäure	5,08
Manganoxydul	1,74
Kalk	26,28
Magnesia	7,84
Alkalien	(13,57) †††)
	100,00.

*) Diese Zeitschrift **12**, 148.

) Dingler's polyt. Journ. **220, 534.

***) Diese Zeitschrift **16**, 59.

†) Eine neuere Mittheilung Gawalovski's, nach welcher die Aschengehalte verschiedener schwedischer Filtrirpapiere 0,42—0,73 % betragen, findet sich in diesem Heft p. 245.

††) Listy Chemické **2**, 138.

†††) Die Zahl für Alkalien ist in Brauner's Analyse eine ganz auffallend hohe. H. F.

Aus der Verschiedenheit der in jüngster Zeit bei den betreffenden Untersuchungen erhaltenen Resultate schliesst Brauner, dass im Handel mehrere Sorten schwedischen Filtrirpapieres mit dem Wasserzeichen J. H. Munktell vorkommen. — Jedenfalls ergibt sich aus dieser neuesten Prüfung, dass es gerathen ist, dem schwedischen Filtrirpapier mit dem Wasserzeichen J. H. Munktell nicht unbedingt zu vertrauen und dass es nothwendig ist, dasselbe vor dem Gebrauch bei genauen Analysen wie üblich mit Salzsäure auszuziehen.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Fresenius.

Trennung des Zinks vom Nickel. F. Beilstein*) hat gefunden, dass bei Gegenwart von Citronensäure oder citronensauren Salzen das Zink durch Schwefelwasserstoff vollständig ausgefällt wird, während alles Nickel in Lösung bleibt. Zur Erlangung genauer Resultate räth der Verfasser folgendermaassen zu verfahren:

Die genügend stark verdünnte Lösung der Nitrate oder Sulfate wird mit Ammoniak versetzt bis zur alkalischen Reaction und dann mit reiner Citronensäure angesäuert. In die völlig erkaltete Lösung wird Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis die Flüssigkeit deutlich danach riecht, wozu ein 5—10 Minuten langes Einleiten in den gewöhnlichen Fällen hinreicht. Bei viel Zink leitet man je 5 Minuten lang Schwefelwasserstoff ein, lässt eine halbe Stunde stehen und wiederholt dies so lange, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff beim Stehen nicht verschwindet. Man vermeidet auf diese Weise ein unnützes, allzu langes Einleiten von Schwefelwasserstoff, wodurch auf die Dauer doch Spuren von Schwefelnickel mit niedergerissen werden könnten.

Das gefällte Zinksulfid bleibt 24 Stunden lang kalt stehen und wird dann als solches gewogen. Das Filtrat verdampft man auf ein kleines Volumen und fällt, nach dem Uebersättigen mit Ammoniak, das Nickel elektrolytisch. Dieser letzteren Bestimmung wegen hat man darauf zu sehen, eine salpetersaure Lösung der Metalle zu bekommen,

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **11**, 1715. Vom Verfasser eingesandt.

da bekanntlich Salmiak der elektrolytischen Fällung des Nickels hinderlich ist.

Die Fällung des Zinks durch Schwefelwasserstoff aus citronensaurer Lösung ist eine vollständige, die eingeengten Filtrate blieben auf Zusatz von Ammoniak und Ammoniumsulfid klar. Deutlicher noch sprechen folgende Zahlen für die Zuverlässigkeit der Methode.

1) 1 *cc* einer Lösung von Zinkvitriol, enthaltend 5,3136 *g* Zinkoxyd im Liter, wurde mit 50 *cc* einer Lösung von Kalium-Nickelsulfat ($KO, SO_3 . Ni O, SO_3 + 6 HO$), enthaltend 13,9917 *g* in $^1/_2$ *l*, gemischt. Erhalten: 0,0066 *g* Zinksulfid.

	Angewandt	Erhalten
Zn O	0,0053 *g*	0,0055 *g*

2) Je 25 *cc* der obigen Zink- und Nickellösung wurden gemischt und erhalten: Zn S = 0,1592 *g* und Ni = 0,0954 *g*.

	Angewandt	Erhalten
Zn O	0,1328 *g*	0,1329 *g*
Ni	0,0945 «	0,0954 «

Zum Gelingen des Versuches ist es durchaus nothwendig, jede Erwärmung der Flüssigkeit zu vermeiden. Auch schadet ein unnütz lang fortgesetztes Einleiten von Schwefelwasserstoff. Es ist oben angegeben, wie diese Bedingung bequem eingehalten werden kann.

Ueber die Zusammensetzung des auf nassem Wege gebildeten Schwefelkupfers hat Julius Thomsen*) Versuche angestellt, aus denen hervorgeht, dass der aus Kupferoxydlösungen mittelst Schwefelwasserstoffs oder Schwefelnatriums gefällte Niederschlag nicht Kupfersulfid (Cu S) ist, sondern ein Gemisch von Schwefel mit einem schwefelärmeren Schwefelkupfer. Um die Zusammensetzung dieser letzteren Verbindung zu ermitteln, versetzte der Verfasser die Lösung $CuO, SO_3 + 400 HO$ mit ihrem doppelten Aequivalent der Lösung $Na S + 400 HO$ und filtrirte die stark gelbe Flüssigkeit von dem Niederschlage ab. Letzterer wurde beim Trocknen über Kalk bei gewöhnlicher Temperatur wasserfrei und zeigte dann die Zusammensetzung $Cu_4 S_3$.

Ueber die elektrolytische Bestimmung des Cadmiums. Wie ich in dieser Zeitschrift **18,** 104 berichtete, hat Clarke Versuche über diesen Gegenstand angestellt ohne jedoch befriedigende Resultate zu er-

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **11,** 2043.

halten, da das Cadmium sich aus einer ammoniakalischen Lösung schwammig abscheidet.

Nach Edgar F. Smith*) lässt sich dagegen das Cadmium aus einer neutralen essigsauren Lösung, deren Concentration etwa 1 : 50 ist, durch einen ziemlich starken Strom in krystallinischer, zur Wägung sehr geeigneter Form vollständig abscheiden.

0,1—0,2 *g* Cd konnten mit Hülfe einer zweizelligen Bunsen'schen Batterie in drei bis vier Stunden niedergeschlagen werden. Nach beendigter Ausfällung wird der Niederschlag zuerst mit reinem Wasser, dann mit Alkohol und schliesslich mit Aether gewaschen, sodann über Schwefelsäure getrocknet und gewogen.

0,1450 *g* Cadmiumoxyd lieferten 0,1270 *g* Cadmium, entsprechend 87,58 Proc.; berechnet 87,50 Proc.

0,2046 *g* Cadmiumoxyd lieferten 0,1790 *g* Cadmium, entsprechend 87,48 Proc.

Ueber die Trennung von Antimon und Arsen hat R. Bunsen**) eine ausführliche Arbeit veröffentlicht, in der er sich zunächst gegen die von L. F. Nilson in dieser Zeitschrift **16**, 417 publicirte Abhandlung wendet. Auf diesen polemischen Theil brauche ich hier um so weniger einzugehen, als ja in diesem Hefte p. 165 ff. eine weitere Abhandlung Nilson's über die ältere Bunsen'sche Methode der Trennung von Arsen und Antimon enthalten ist. Diese seine ältere Methode wendet übrigens Bunsen selbst jetzt nicht mehr an, empfiehlt vielmehr eine ganz neue, deren Ausführung er folgendermaassen beschreibt:

«Man löst die bei Analysen erhaltenen Sulfide des Arsens und Antimons auf dem Filter noch feucht in einem Ueberschuss von Kalihydratlösung, welche aus einem mit Alkohol gereinigten Material bereitet sein muss, bringt die Lösung sammt den eingedampften Waschwassern in einen etwa 150 *cc* fassenden Porzellantiegel und leitet so lange einen Strom Chlorgas durch die mit einem durchbohrten Uhrglas bedeckte Flüssigkeit, bis alles Alkali zersetzt ist. In den mit dem Uhrglase stets bedeckt gehaltenen, im Wasserbade erhitzten Tiegel wird darauf allmählich mit einer Pipette concentrirte Salzsäure in grossem Ueberschuss getropft, die Flüssigkeit auf die Hälfte eingedampft, das Verdampfte

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **11**, 2048. Vom Verfasser eingesandt.

) Liebig's Ann. d. Chem. **192, 305.

durch ein gleiches Volumen concentrirter Salzsäure wieder ersetzt und der Tiegelinhalt abermals, um alles freie Chlor zu entfernen, auf die Hälfte bis ein Drittel verdampft. Der Tiegelinhalt lässt sich jetzt ohne Zusatz von Weinsäure, welche die Trennung beeinträchtigen würde, mit sehr verdünnter Salzsäure zu einer wasserhellen Lösung verdünnen.

Versetzt man diese Lösung für jedes Decigramm oder weniger der darin zu erwartenden Antimonsäure mit ungefähr 100 *cc* frisch bereiteten, gesättigten Schwefelwasserstoffwassers, so entsteht je nach der grösseren oder geringeren Menge des vorhandenen Antimons sogleich oder nach kurzer Zeit ein Niederschlag von Antimonpentasulfid. Sobald dieser Niederschlag sich reichlich ausgeschieden hat, wird der überschüssige Schwefelwasserstoff unverzüglich wieder aus der Lösung entfernt, was leicht dadurch zu bewerkstelligen ist, dass man mittelst des Blasebalgs eines Glasbläsertisches einen durch Baumwolle filtrirten, sehr stürmischen Luftstrom durch die den Niederschlag suspendirt enthaltende Flüssigkeit streichen lässt, während man das Becherglas, um ein Verspritzen seines stürmisch bewegten Inhaltes zu vermeiden, mit einem durchlöcherten Uhrglase, durch dessen Durchbohrung das Luftzuleitungsrohr geführt wird, bedeckt hält. Zur Austreibung des Schwefelwasserstoffes sind etwa 15—20 Minuten erforderlich. Der Antimonniederschlag wird jetzt auf ein gewogenes Filter gebracht und mittelst der Wasserluftpumpe ausgewaschen, indem man das Filter der Reihe nach achtmal mit Alkohol, viermal mit Schwefelkohlenstoff und zum Schluss wieder dreimal mit Alkohol anfüllt. Wird die Oeffnung des den ausgewaschenen Niederschlag enthaltenden Filters mit einem Glaskölbchen, welches heisses Wasser enthält, bedeckt, während der Filtrirkolben mit der saugenden Luftpumpe in Verbindung bleibt, so ist der Niederschlag schon nach Verlauf von höchstens einer Stunde hinlänglich trocken, um sogleich im Kochsalzbade bei 110⁰ von den letzten Spuren Wasser befreit zu werden, wozu nur zwei bis drei Stunden erforderlich sind. Der aus reinem Antimonpentasulfid bestehende Niederschlag zeigt bei beliebig lange wirkender Temperatur von 110⁰ C. vollkommen constantes Gewicht und scheidet sich unter den erwähnten Umständen in einer zur Filtration ganz besonders geeigneten Form ab, so dass sämmtliche eben erwähnte Auswaschungen in nicht allzu ungeübten Händen kaum die Zeit von einer Stunde in Anspruch nehmen. Die das Arsenik als Arsensäure enthaltende, abfiltrirte Lösung zeigt nicht die geringste Spur von Antimon mehr. Dagegen kann der Antimonniederschlag noch ganz unbedeutende

Spuren von Arsenik unter Umständen zurückhalten. Wird aber die Scheidung mit dem nur mit Wasser ausgewaschenen, durch Betropfen des Filters mit Kalihydrat wieder gelösten Antimonniederschlage noch einmal wiederholt, so ist auch das abgeschiedene Antimon frei von jeder Spur von Arsenik.

Die Bestimmung des Arsens in den vereinigten, von Antimon befreiten Lösungen ist nicht weniger einfach auszuführen: Man erhitzt dieselben nach Zusatz weniger Tropfen Chlorwasser auf dem Wasserbade, leitet wiederholt und längere Zeit in der Wärme und während des Erkaltens einen Schwefelwasserstoffstrom durch dieselben, lässt den entstandenen Niederschlag bei mässiger Wärme einen Tag lang sich absetzen und filtrirt auf ein gewogenes Filter. Hat man Sorge getragen, in der mit Schwefelwasserstoff behandelten Flüssigkeit während des Erhitzens und Erkaltens stets einen grossen Ueberschuss dieses Gases vorwalten zu lassen, so besteht der erzeugte Niederschlag aus einem Gemenge von wenig Schwefel mit reinem Arsenikpentasulfid ohne jede Beimengung von Trisulfid. Man behandelt ihn vor der Wägung genau so wie den Antimonniederschlag. Seine Zusammensetzung und sein Gewicht ist nach dem Trocknen bei 110° C. vollkommen constant. Der Arsenikgehalt kann daher unmittelbar aus dem gefundenen Gewichte dieser Verbindung berechnet werden.»

Die vom Verfasser mitgetheilten, von Maegis ausgeführten Beleganalysen zeigen, dass das Verfahren namentlich bei doppelter Trennung sehr gute Resultate liefert. Ich theile hier nur die Ergebnisse derjenigen Versuche mit, bei denen eine doppelte Trennung ausgeführt wurde.

	Angewandt	Gefunden
	a	
Antimontrisulfid . .	0,1610 *g*	0,1600 *g*
Arsenige Säure . .	0,1160 «	0,1155 «
	b	
Antimontrisulfid . .	0,1219 *g*	0,1211 *g*
Arsenige Säure . .	0,1185 «	0,1185 «

Dass bei der oben angegebenen Art der Ausfällung mit Schwefelwasserstoff Antimonsäure Antimonpentasulfid und Arsensäure Arsenpentasulfid liefern und dass diese Niederschläge, wenn sie nach Vorschrift ausgewaschen und getrocknet sind, sich sehr gut zur Bestimmung des Antimons und Arsens eignen, geht schon aus den hier angeführten Be-

legen hervor, Bunsen theilt zum Beweis dafür übrigens noch weitere Versuche mit, hinsichtlich deren ich auf die Originalabhandlung verweise.

Nach H. Rose*) ist der durch Schwefelwasserstoff aus einer Lösung von Arsensäure gefällte Niederschlag kein Arsenpentasulfid, sondern ein Gemenge von Arsentrisulfid und 2 Aequivalenten Schwefel, es ist daher, um mit Sicherheit das Pentasulfid zu erhalten, nöthig, genau nach den oben mitgetheilten Vorschriften Bunsen's zu verfahren.

Auch hinsichtlich einiger anderen Verbindungen, deren man sich zur Bestimmung des Arsens und Antimons zu bedienen pflegt, enthält Bunsen's Abhandlung wichtige Angaben.

1. Arsensaure Ammon-Magnesia.

Man nimmt an, dass die bei 100—103° getrocknete arsensaure Ammonmagnesia die Zusammensetzung $2\,MgO,\ NH_4O,\ AsO_5 + aq.$ besitze und benutzt diese Formel bei der Berechnung. Dass es übrigens schwer hält, beim Trocknen des Niederschlages ein constantes Gewicht zu erzielen, ist bekannt. Levol,**) H. Rose,**) Wittstein***) und Puller †) haben deshalb empfohlen die arsensaure Ammon-Magnesia in arsensaure Magnesia ($2\,MgO,\ AsO_5$) überzuführen und als solche zu wägen.

Bunsen hat über den Wassergehalt der arsensauren Ammon-Magnesia sehr sorgfältige Versuche durch längeres Trocknen bei 98°, 102,5° und 104,5° angestellt, hinsichtlich deren ich auf die Originalabhandlung verweise. Es ergibt sich aus denselben, dass die arsensaure Ammon-Magnesia nach längerem Erhitzen auf 98° (es waren 42 Stunden erforderlich, bis völlig constantes Gewicht erhalten wurde) nicht ganz ein Aequivalent Krystallwasser mehr enthält, welches aber beim andauernden Erhitzen (44 Stunden lang) auf 102,5° oder 105° vollständig weggeht.

2. Antimonsaures Antimonoxyd oder Unterantimonsäure.

Die Bestimmung des Antimons in dieser Form wurde früher von Bunsen ††) empfohlen. Er hat jetzt mehrere Versuche ausgeführt, aus

*) Poggendorff's Ann. d. Phys. u. Chem. **107**, 186. Handbuch d. analyt. Chemie 6. Aufl. herausgegeben von R. Finkener 1871. Bd. 2. p. 393.

**) Rose, Handbuch der analyt. Chem. 6. Aufl. herausgegeben von R. Finkener 1871. Bd. 2 p. 390.

***) Diese Zeitschrift **2**, 19.

†) Diese Zeitschrift **10**, 62.

††) Ann. d. Chem. u. Pharm. **106**, 3.

denen er schliesst, dass die Temperatur, bei welcher die Antimonsäure in Unterantimonsäure übergeht, derjenigen Temperatur, bei welcher die letztere in Sauerstoff und Antimonoxyd zerfällt, so nahe liegt, dass eine sichere und exacte Antimonbestimmung auf diesem Wege nicht gut zu erzielen ist.

0,1249 *g* reines Schwefelantimon wurden in einem neuen, kleinen Platintiegel wiederholt mit Salpetersäure oxydirt, der Tiegelinhalt allmählich, ohne dass Kochen eintrat, eingedampft, darauf zu eben beginnender Glühtemperatur erhitzt und gewogen. Die Gewichtsabnahme des jetzt 0,1567 *g* betragenden Tiegelinhalts bei allmählich gesteigerter Temperatur ergibt sich aus folgender Zusammenstellung:

Zahl der Glühungen		Erhitzung in Stunden	Gewicht
1.	nahe der Rothgluth . . .	3,0	0,1567 *g*
2.	ebenso . . .	1,0	0,1457 «
3.	schwache Rothgluth . . .	0,5	0,1241 «
4.	ebenso . . .	0,5	0,1249 «
5.	ebenso . . .	2,5	0,1243 «
6.	starke Rothgluth	0,5	0,1201 «
7.	ebenso	1,0	0,1197 «
8.	schwache Rothgluth . . .	0,5	0,1157 «
9.	ebenso . . .	2,0	0,1155 «
10.	starke Rothgluth	0,5	0,1149 «
11.	sehr starke Rothgluth . .	2,0	0,1047 «

Bei den ersten sieben Glühungen fand die Erhitzung in einer Platinmuffel, bei den übrigen über freier Flamme in üblicher Weise statt. Dem angewandten Schwefelantimon zufolge hätten 0,1190 *g* Antimonsäure oder 0,1132 *g* Unterantimonsäure erhalten werden müssen. Bei noch zweimaliger Wiederholung desselben Versuchs war die Gewichtsabnahme ebenfalls eine stetige, ohne stationäre Zwischenpunkte. Erhitzt man Antimonsäure in einem bedeckten sehr grossen Platintiegel oder in einem grösseren offenen Porzellantiegel vor der Glasbläserlampe, so dass nur der Tiegelboden stark glühend wird, so kann man zwar bei einer richtigen Wahl der Tiegelgrösse in der starken Flamme der Glasbläserlampe eine Erhitzung zu Wege bringen, bei der die Antimonsäure nur gerade ein Aequivalent Sauerstoff verliert; wiederholt man aber den Versuch in einem kleinen, dünnwandigen, offenen Platintiegel in derselben Glasbläserflamme, so verflüchtigt sich die Antimonsäure

vollständig, ohne dass das Platin dabei im mindesten angegriffen wird. Maegis konnte auf diese Weise ein ganzes Decigramm der Säure in 6 Stunden bis auf die letzte Spur verflüchtigen.

Zum Nachweis der Borsäure durch Flammenfärbung. Malvern W. Iles*) hat gefunden, dass die bekannte charakteristische Grünfärbung, welche die Borsäure der Flamme ertheilt, besonders schön hervortritt, wenn man etwas einer feingepulverten borsäurehaltigen Substanz mit Glycerin zu einem dicklichen Brei zusammenreibt und am Oehr eines Platindrahtes in die Flamme eines Bunsen'schen Brenners bringt. Es entsteht eine flüchtige Borsäureverbindung, wahrscheinlich ein Borsäureäther. Diese Art, die Flammenfärbung hervorzurufen, ist nach des Verfassers Angabe noch empfindlicher als die mittelst eines Flusses aus $4^1/_2$ Theilen saurem schwefelsaurem Kali und 1 Theil feingepulvertem Flussspath, welche bekanntlich auf der Bildung von Fluorbor beruht. Aus kupferhaltigen Substanzen ist selbstverständlich das Kupfer erst durch Schwefelwasserstoff zu entfernen. — Das Verfahren eignet sich auch sehr gut zur spectralanalytischen Prüfung auf Borsäure.

Eine der gewöhnlichsten Methoden Borsäure durch die Flammenfärbung nachzuweisen besteht darin, dass man die zu prüfende Substanz mit Alkohol und concentrirter Schwefelsäure übergiesst und den Alkohol anzündet. Wegen der Aetherification des Alkohols erhält man dabei übrigens stets eine mehr oder weniger leuchtende, nur am Rande grün gefärbte Flamme, selbst dann noch, wenn man die Dämpfe des Borsäureäthers aus einer verticalen Röhre strömen und brennen lässt. Man erhält aber nach H. Gilm**) eine gleichmässig gefärbte, prachtvoll grüne Flamme, wenn man die Borsäureätherdämpfe durch ein engeres Röhrchen in ein weiteres, verticales Glasrohr treten lässt und sie so mit Luft gemischt an der oberen Mündung desselben anzündet.

Ein Kölbchen wird mit einem Kork verschlossen, in welchen ein kurzes, oben verjüngtes Rohr eingepasst ist. Eine weitere Röhre wird in geeigneter Weise so darüber angebracht, dass sie sich beliebig verschieben lässt. Mit Hülfe dieses Apparates lassen sich selbst sehr kleine Mengen freier Borsäure, namentlich auf Zusatz von wenig Salzsäure, deutlich nachweisen.

Die Erwartung des Verfassers, in ähnlicher Weise die Flammen-

*) American Chemist **6**, 361.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. z. Berlin **11, 712.

reactionen von Lithium, Strontium etc. präcisiren zu können, hat sich nur theilweise bestätigt; man erhält allerdings gleichmässige, aber nur schwach gefärbte Flammen.

Da, wo Leuchtgas nicht zur Verfügung steht, kann der nur mit Weingeist gespeiste Apparat zweckmässig zur Erzielung einer fast farblosen Flamme für spectralanalytische Versuche dienen.

Zur Aufschliessung der Silicate empfiehlt Gaston Bong*) Bleioxyd resp. Mennige. Die Einwirkung erfolgt schon bei relativ niedriger Temperatur, so dass man sie leicht bis zur vollständigen Aufschliessung des Silicates fortsetzen kann. In der Regel genügt es die Substanz mit dem dreifachen Gewicht Mennige zu schmelzen. Selbstverständlich muss man sich von der Reinheit der zu verwendenden Mennige überzeugt haben. Die Aufschliessung kann in einem Platintiegel vorgenommen werden, doch muss das Silicat, falls es kohlenstoffhaltige Substanzen enthält, zuvor durch Glühen davon befreit werden und die Erhitzung des Tiegels muss in einer oxydirenden Atmosphäre vorgenommen werden. Anstatt der Mennige kann man auch eine entsprechende Menge salpetersauren Bleioxydes anwenden, doch ist dies nicht nöthig, wenn man die genannten Vorsichtsmaassregeln einhält; der Platintiegel wird dann nach des Verfassers Angabe nicht angegriffen.

Ist die Masse gut geschmolzen, so lässt man erkalten und übergiesst dann mit Salpetersäure, wodurch sich die Schmelze nach kurzer Zeit ganz vom Tiegel loslöst. Man bringt nun in eine Porzellanschale, löst völlig in Salpetersäure und dampft dann zur Trockne, um die Kieselsäure abzuscheiden. Den Rückstand nimmt man mit Wasser und Salpetersäure auf und filtrirt die Kieselsäure ab. Aus dem Filtrate kann man das Blei durch Schwefelwasserstoff oder durch Schwefelsäure abscheiden und dann die im Filtrate enthaltenen Bestandtheile des Silicates nach bekannten Methoden nachweisen oder bestimmen.

Bong empfiehlt seine Aufschliessungsmethode namentlich für die Bestimmung der Alkalien in den Silicaten. In diesem Falle braucht man die von der Kieselsäure abfiltrirte Lösung nur mit Ammon zu fällen, nachdem man ein Magnesiasalz, beziehungsweise Oxalsäure zugefügt hat, falls das Silicat viel Phosphorsäure oder Kalk enthält. In der von dem Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit hat man die Alkalien und etwa

*) Bull. soc. chim. de Paris [N. S.] **29**, 50.

noch einen kleinen Rest von alkalischen Erden, welcher auf bekannte Weise zu entfernen ist.

Auch zur Analyse von Thonerdeverbindungen hält der Verfasser seine Aufschliessungsmethode für geeignet.

Die Anwendung der Silbertitrirung mit Schwefelcyanammonium zur Bestimmung der Halogene, des Kupfers und des Quecksilbers. Das Volhard'sche Verfahren der Silberbestimmung, über welches ich in dieser Zeitschrift **13**, 171 und **17**, 482 berichtet habe, lässt sich, wie der Verfasser gleich in seiner ersten Veröffentlichung hervorgehoben hat, auch zur Bestimmung der an Wasserstoff oder Metalle gebundenen Halogene sehr gut verwenden, indem man diese aus saurer Lösung durch eine überschüssige Menge von titrirter Silberlösung vollständig ausfällt und den in Lösung bleibenden Silberrest mit Rhodanlösung titrirt.

Seitdem sind über diese Anwendung der Methode von F. A. Falck,*) G. Brügelmann**) und E. Drechsel***) Mittheilungen gemacht worden. In seiner kürzlich veröffentlichten ausführlichen Abhandlung über die Anwendung des Schwefelcyanammoniums in der Maassanalyse †) beschreibt nun Volhard unter Berücksichtigung der seither von anderen und ihm selbst gemachten Erfahrungen auch die Titrirung der Halogene ganz eingehend.

Man braucht hierzu zwei titrirte Lösungen, eine Silber- und eine Rhodansalzlösung. Zur Darstellung der Silberlösung wird chemisch reines Silber, 10,8 *g*, in einer Literflasche in reiner Salpetersäure (von 1,2 spec. Gew.) aufgelöst und nach dem Verjagen der salpetrigen Säure auf 1000 *cc* verdünnt. Auf diese Silberlösung wird eine Lösung von Rhodanammonium mit Eisenoxydsalz so eingestellt, dass beim Vermischen gleicher Volumina beider Lösungen eine eben erkennbare Färbung bleibt. Beide Lösungen sind also zehntelnormal; wo im Folgenden von Silber- oder Rhodanlösung gesprochen wird ohne Angabe eines Titers, sind diese Zehntelnormallösungen gemeint. Das Eisenoxyd wird in Form einer kalt gesättigten Lösung von Eisenammoniakalaun angewendet.

Wenn die Silberverbindungen der Halogene sich gegen Schwefelcyanwasserstoffsäure indifferent verhielten, oder Schwefelcyansilber durch

*) Diese Zeitschrift **14**, 227.
) Diese Zeitschrift **16, 7.
***) Diese Zeitschrift **16**, 351.
†) Liebig's Ann. d. Chem. **190**, 1.

gelöste Halogenmetalle leicht und vollständig zersetzt würde, so wäre es kaum nöthig, über die Bestimmung der Halogene durch obige Restmethode irgend etwas Weiteres zu sagen. Die Verhältnisse sind jedoch nicht so einfach. Chlor- und Bromsilber werden durch Schwefelcyanwasserstoff angegriffen und Schwefelcyansilber wird durch verdünnte saure Lösungen von Chlor- oder Brommetallen nicht oder nur theilweise in Chlor- oder Bromsilber umgewandelt.

Chlor.

Chlorsilber wird durch eine verdünnte Lösung von Schwefelcyanwasserstoffsäure in Schwefelcyansilber verwandelt, unter Freiwerden von Chlorwasserstoff. Setzt man zu reinem, in Wasser aufgeschlämmtem Chlorsilber eine verdünnte Eisenalaunlösung und etwas Salpetersäure und gibt dann einen Tropfen Rhodanlösung zu, so färbt sich die Flüssigkeit röthlich. Lässt man sie nun, nachdem man durch Umschwenken gemischt hat, ruhig stehen, so bleibt die schwach röthliche Färbung der Flüssigkeit längere Zeit unverändert; schüttelt man aber tüchtig, so wird die Färbung rasch undeutlich und ist nach einigen Minuten vollständig verschwunden. Ein zweiter Tropfen Rhodanlösung bringt die gleiche Färbung wie der erste hervor, die aber ebenso beim Schütteln allmählich wieder verschwindet.*)

Filtrirt man jetzt den Silberniederschlag ab, wäscht ihn sorgfältig aus, übergiesst ihn dann mit einer Eisenoxydlösung und setzt concentrirte Salzsäure zu, so kommt augenblicklich die intensiv blutrothe Farbe des Eisenrhodanids zum Vorschein, was beweist, dass der Niederschlag Rhodansilber enthielt.

So verhält sich nicht nur das frisch gefällte Chlorsilber, sondern auch das durch Schütteln oder Kochen mit Wasser zusammengeballte, ferner das compacte Chlorsilber wie es durch Erhitzen in saurer Flüssigkeit bei 200° erhalten wird und endlich das geschmolzene Hornsilber.

Schüttelt man gefälltes und gut ausgewaschenes Chlorsilber mit einem Ueberschusse einer salpetersauren Lösung von Rhodanammonium

*) Bei Anwendung des Chlorsilbers aus etwa $^1/_2 g$ Nitrat brauchte es sechs Tropfen der Zehntelnormalrhodanlösung, bis eine bleibende, wenn auch sehr schwache, lichtbräunliche Färbung eintrat. Die Mischung wurde jetzt auch bei längerem Schütteln nicht mehr ganz weiss, nahm aber auch keine stärkere Färbung an, wenn unter häufigem und anhaltendem Schütteln Rhodanlösung tropfenweise weiter zugesetzt wurde; erst der 14. Tropfen Rhodanlösung färbte deutlich und bleibend röthlich.

einige Minuten, lässt absitzen, zieht die Flüssigkeit ab und wiederholt die gleiche Behandlung nochmals, so wird das Chlorsilber vollständig in Rhodansilber verwandelt, während alles Chlor als Chlorwasserstoff in Lösung geht. Das rückständige Silbersalz löst sich nach dem Auswaschen mit Wasser vollständig auf, wenn man es mit reiner Schwefelsäure, die mit ihrem halben Volum Wasser verdünnt ist, erwärmt und dann einige Tropfen Salpetersäure zusetzt, oder wenn es mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr bei 160^0 erhitzt wird. Die so erhaltenen, sauren Lösungen scheiden beim Verdünnen mit Wasser kein Chlorsilber, oder nur minimale Spuren ab.

Leichter erfolgt die Umwandlung des Chlorsilbers in Schwefelcyansilber in ammoniakalischer Flüssigkeit.

Versetzt man eine ammoniakalische Lösung von Chlorsilber mit einer nicht zu verdünnten Lösung von Schwefelcyanammonium, so entsteht ein voluminöser Niederschlag, der nach längerem Stehen krystallinisch wird; er bildet dann stark glänzende, beim Schütteln lebhaft flimmernde Blättchen. Macht man die Mischung nach Zusatz der Rhodanlösung mit Salpetersäure sauer, so bleibt alles Chlor gelöst; der weisse, käsige Niederschlag besteht, wenn ein Ueberschuss von Schwefelcyanammonium vorhanden war, ausschliesslich aus Schwefelcyansilber. Auch wenn man Chlorsilber mit einem Ueberschuss von Rhodanammoniumlösung und etwas Ammoniak, viel weniger als zur völligen Lösung des Chlorsilbers nöthig, einige Zeit kalt digerirt und dann mit Salpetersäure ansäuert, geht es rasch und vollständig in Schwefelcyansilber über, das sich bei Behandlung mit Schwefelsäure oder im zugeschmolzenen Rohr mit Salpetersäure vollständig auflöst.

Da, wie erwähnt, die Zersetzung des Chlorsilbers durch Schwefelcyanwasserstoffsäure oder eine mit Salpetersäure versetzte Lösung von Schwefelcyanammonium ziemlich langsam vor sich geht, so wird eine von Eisenrhodanid schwach gefärbte Flüssigkeit durch Chlorsilber nur sehr allmählich entfärbt, und wenn man nicht durch anhaltendes Schütteln das Chlorsilber in vielfache Berührung mit den Flüssigkeitstheilchen bringt, bleibt die Färbung längere Zeit unverändert. Hierdurch wird es möglich, den Gehalt einer salpetersauren Flüssigkeit an gelöstem Silber auch bei Gegenwart von Chlorsilber durch Rhodanlösung zu bestimmen und so das Chlor in Chlormetallen durch Restbestimmung des Silberüberschusses zu titriren.

Die abgewogene Probe des Chlormetalls wird in 200 bis 300 *cc*

Wasser gelöst, mit 5 *cc* Eisenlösung und so viel Salpetersäure versetzt, dass die Farbe des Eisenoxydsalzes verschwindet; dann gibt man eine abgemessene Menge Silberlösung zu, etwas mehr als nöthig, um alles Chlor zu fällen und lässt nun, ohne das Chlorsilber abzufiltriren oder auch nur durch Schütteln oder Kochen sein Zusammenballen zu bewirken, sofort aus einer Bürette die Rhodanlösung zutropfen, indem man durch fortwährendes Umschwenken für rasche Vermischung der eingefallenen Tropfen mit der übrigen Flüssigkeit Sorge trägt. Sobald die Flüssigkeit eine lichtgelb-bräunliche Farbe angenommen hat, welche nach dem Umschwenken bei ruhigem Stehen der Mischung sich etwa 10 Minuten bleibend erhält, ist alles Silber ausgefällt und die Flüssigkeit enthält auch keine erkennbare Spur von Chlor in Lösung.

Die Anzahl der zugesetzten Cubikcentimeter Silberlösung, vermindert um die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Rhodanlösung und multiplicirt mit 0,00355, gibt die Menge des vorhandenen Chlors in Grammen an.

Der Umstand, dass eine Vermehrung des Reagens keine Steigerung der Erscheinung hervorbringt, an welcher das Ende der Reaction erkannt wird, benimmt der Methode die unbedingte Sicherheit, durch welche sonst die Silberbestimmung mittelst Rhodanlösung sich auszeichnet. Trotzdem ist aber das Verfahren auch hier nicht weniger genau und zuverlässig, nur erfordert das richtige Auffassen der Enderscheinung eine gewisse Uebung. Man kann sich diese Uebung bei einer einzigen Probe erwerben, ohne die Genauigkeit des Resultats zu gefährden, indem man beim Zurücktitriren des Silbers zuerst weit über das Ziel hinausgeht und die Rhodanlösung bis zur entschiedenen, auch beim Schütteln bleibenden Röthung zusetzt, dann mit Silberlösung tropfenweise wieder bis zu vollkommen milchweiss zurückgeht und jetzt vorsichtig wieder Rhodanlösung zugibt, bis zur ersten, nach dem Umschwenken bleibenden Färbung. Dieses Hin- und Hergehen wiederholt man so oft, bis mehrere auf einander folgende Einstellungen genau das gleiche Resultat geben. Hat man sich so die nöthige Uebung erworben, so bietet das neue Verfahren, wie aus den vom Verfasser mitgetheilten Belegen (hinsichtlich deren ich auf die Originalabhandlung verweise) hervorgeht, eine grosse Sicherheit und Genauigkeit.

Hat man es mit ganz unbekannten Mengen von Chlormetallen zu thun, so dass man nicht annähernd weiss, wie viel Silberlösung zuzu-

setzen ist, so gibt man zu der mit Eisenlösung und Salpetersäure versetzten Probe, während man allmählich aus einer Bürette die Silberlösung zusetzt, von Zeit zu Zeit einen Tropfen Rhodanlösung. So lange noch Chlor in Lösung ist, verschwindet die entstandene Röthung nur langsam und allmählich; sobald die durch einen neuen Tropfen Rhodanlösung an der Einfallstelle entstehende Röthung beim Umschwenken augenblicklich verschwindet und die Flüssigkeit sofort rein milchweiss wird, ist man sicher einen Ueberschuss von Silber zugesetzt zu haben; man beendet nun die Titrirung wie oben angegeben. Bei sehr kleinen Mengen von Chlor genügt es, im Anfang 3 bis 4 Tropfen Rhodanlösung zuzusetzen; wenn dann die Färbung verschwunden ist, hat man Silberüberschuss. Bei grösseren Mengen von Chlormetall verschwindet dagegen die durch den anfänglichen Zusatz einiger Tropfen Rhodanlösung hervorgerufene Färbung lange bevor alles Chlor gefällt ist. Selbstverständlich muss die Menge der anfänglich oder während des Silberzusatzes zugegebenen Menge von Rhodanlösung gleichfalls von der Silberlösung in Abzug gebracht werden, man lässt daher die Rhodanlösung aus derselben Bürette zufliessen, mit welcher man schliesslich austitrirt; da es gleichgültig ist, welcher Antheil zuerst, welcher später zugesetzt wurde, braucht man nur den Anfangsstand der Flüssigkeit in der Bürette zu merken.

Wenn man, wie Drechsel*) anräth, das Chlorsilber erst abfiltrirt und auswäscht, um das Silber im Filtrat mit Rhodanlösung zu titriren, so ist allerdings die Endreaction ohne Sorgfalt und Uebung sofort deutlich zu erkennen. Volhard erblickt jedoch dann kaum einen Gewinn in dem ganzen Verfahren. Hat man das Chlorsilber erst einmal abfiltrirt und ausgewaschen, so ist es auch kaum umständlicher, dasselbe zu trocknen und zu wägen, als im Filtrat das Silber zu titriren. Verwendet man, ohne das Chlorsilber auszuwaschen, einen aliquoten Theil des Filtrats zur Titrirung des Silbers, so hat man allerdings den Vortheil der deutlicheren Endreaction bei nicht allzugrosser Umständlichkeit, man verzichtet aber damit auf die eminente Genauigkeit des Verfahrens, da die unvermeidlichen Fehler im Verhältniss des zur Titration verwendeten Antheils zu dem Gesammtvolum der Flüssigkeit wachsen müssen; überdem kann man dann nicht gut die Rhodanlösung als Indicator für die vollständige Ausfällung des Chlors benutzen. Titrir-

*) Diese Zeitschrift **16**, 351.

methoden bieten, abgesehen von einzelnen Fällen, in welchen die gewichtsanalytischen Methoden unsicher oder sehr umständlich sind, überhaupt nur demjenigen den vollen Vortheil, der die gleiche Bestimmung häufig auszuführen hat; Volhard kann daher darin, dass seine Methode eine gewisse Uebung in der Erkennung der Endreaction voraussetzt, einen Nachtheil nicht erkennen. Die sonst sehr schöne Methode von Mohr mit chromsaurem Kali als Indicator steht nach des Verfassers Ansicht an Genauigkeit entschieden weit zurück hinter der seinigen, welche noch den weiteren nicht zu unterschätzenden Vorzug hat, dass sie in saurer Flüssigkeit ausgeführt wird und daher von viel allgemeinerer Anwendbarkeit ist, als das Mohr'sche Verfahren, da dieses nur für neutrale Lösungen gebraucht werden kann.

Brom.

Eine verdünnte Eisenalaunlösung, welche mit etwas Salpetersäure versetzt und durch einen Tropfen Zehntelrhodanlösung röthlich gefärbt ist, wird durch gefälltes, reines Bromsilber auch bei anhaltendem Schütteln nicht vollständig entfärbt, die Flüssigkeit behält immer den lichtbräunlichen Farbenton, welcher die Endreaction bei der Silberbestimmung mit Rhodanlösung kennzeichnet. Es könnte hiernach scheinen, als ob das Bromsilber durch Schwefelcyanwasserstoff nicht zersetzt würde. Dem ist jedoch nicht so. Schüttelt man Bromsilber mit einer verdünnten salpetersauren Lösung von Schwefelcyanammonium, filtrirt und wäscht aus, so gibt der Rückstand beim Uebergiessen mit Eisenoxydlösung und Salzsäure einen Gehalt an Schwefelcyansilber zu erkennen; beim Erwärmen mit Schwefelsäure löst er sich jedoch nur zum kleinen Theil auf. Bromsilber wird mithin durch Schwefelcyanwasserstoffsäure erheblich schwieriger zersetzt, als Chlorsilber.

Die Umsetzung geht so langsam und bei dem minimalen Ueberschuss von Rhodanlösung, welcher zur Erzeugung der Endreaction bei der Silberbestimmung erforderlich ist, in so geringem Betrag vor sich, dass sie für die Bestimmung des Broms nicht die mindeste Schwierigkeit verursacht. Die Endreaction ist hier viel leichter als bei der Chlorbestimmung aufzufassen und es bedarf dazu kaum der vorherigen Einübung.

Die verdünnte Lösung des Brommetalls wird mit 5 *cc* Eisenlösung und etwas Salpetersäure versetzt und mit einigen Tropfen Rhodanlösung stark gefärbt. Man lässt dann aus der Bürette die Silberlösung zu-

fliessen bis zur völligen Entfärbung und beendet die Titrirung wieder mit Rhodanlösung, von welcher man so lange zugibt, bis die Flüssigkeit eine deutliche und beim Schütteln nicht verschwindende, übrigens möglichst schwache, lichtbräunliche Färbung angenommen hat. Die Anzahl der Cubikcentimeter zugesetzter Silberlösung, vermindert um die der verbrauchten Rhodanlösung, multiplicirt mit 0,0080, gibt das Gewicht des vorhandenen Broms in Grammen an. Bei einiger Uebung kann man den ersten Zusatz der Rhodanlösung entbehren, da der Punkt der vollständigen Ausfällung des Broms an der eintretenden Klärung der Flüssigkeit ohnehin leicht zu erkennen ist. Die vom Verfasser mitgetheilten Belegzahlen zeigen, dass die Methode genaue Resultate liefert.

Jod.

Obwohl das Jodsilber von Schwefelcyanammonium nicht im Mindesten zersetzt wird, weder in saurer noch in ammoniakalischer Flüssigkeit, erhält man doch bei der Titrirung des Jods in Jodmetallen, wenn man so verfährt wie für die Bestimmung des Broms angegeben, keine übereinstimmenden Resultate; man findet den Jodgehalt bald zu hoch, bald zu niedrig. Dies kommt nicht etwa daher, dass bei Zusatz von Eisensalz und Salpetersäure zu der Lösung des Jodmetalls Jod in Freiheit gesetzt wird, denn es macht gar keinen Unterschied, ob man das Eisensalz vor oder nach der Silberlösung zufügt. Die Ursache dieser Schwankungen ist vielmehr in dem Umstand zu suchen, dass das ausfallende Jodsilber je nach den Umständen Jodkalium oder salpetersaures Silber oder beide mit niederreisst, welche dann nur sehr langsam und allmählich mit Silber- oder Rhodanlösung in Wechselwirkung treten. Durchaus übereinstimmende und verlässige Resultate werden erhalten, wenn man in folgender Weise verfährt:

Man löst das Jodmetall in der zwei- bis dreihundertfachen Menge Wasser auf, zweckmässig in einem Glas mit gut eingeriebenem Stopfen, und lässt aus einer Bürette die Zehntel-Silberlösung zufliessen. Anfangs scheidet sich das Jodsilber in so fein zertheiltem Zustand aus, dass die Flüssigkeit das Aussehen einer gelblich-weissen Milch annimmt. So lange noch Jod in Lösung ist, behält das Jodsilber diesen Zustand milchiger Zertheilung und auch durch anhaltendes Schütteln gelingt es nicht die Flüssigkeit zu klären. Erst wenn bei allmählichem Zusatz der Silberlösung alles Jod gefällt ist, ballt sich der Niederschlag flockig zusammen. Sobald endlich ein minimaler Ueberschuss von Silberlösung

zugefügt wurde, scheint die Flüssigkeit zu gerinnen und schon nach kurzem Schütteln oder auch nur mehrmaligem Umschwenken scheidet sich dann das flockige Jodsilber von der fast wasserklaren Flüssigkeit. An diesem Gerinnen erkennt man mit Leichtigkeit die beendigte Ausfällung, man gibt nun noch $^1/_{10}$ bis $^2/_{10}$ *cc* Silberlösung zu, setzt den Stopfen auf und schüttelt mehrere Minuten lang. Hierdurch wird das von dem Jodsilber etwa mit niedergerissene Jodmetall vollständig in Jodsilber verwandelt. Nunmehr setzt man 5 *cc* Eisenlösung nebst etwas Salpetersäure zu und lässt aus der Bürette Rhodanlösung eintropfen, bis die Flüssigkeit sehr deutlich gefärbt ist. Beim Schütteln verschwindet diese Färbung wieder, indem jetzt das vom Jodsilber zurückgehaltene Silbernitrat auf das Rhodansalz einwirkt. Man fährt fort abwechselnd kleine Mengen Rhodanlösung einzutropfen und tüchtig zu schütteln, bis die Flüssigkeit eine bei anhaltendem Schütteln nicht mehr verschwindende, möglichst schwache Färbung angenommen hat. Rascher und mit gleicher Genauigkeit erreicht man das Ziel, wenn man nach dem anhaltenden Schütteln mit überschüssiger Silberlösung ohne Weiteres soviel Rhodanlösung zufliessen lässt, dass die Flüssigkeit dunkelroth gefärbt ist, wiederum tüchtig schüttelt und dann mit Silberlösung auf farblos oder fast farblos zurückgeht. Man kann die Titration auch mit Rhodanlösung beendigen, indem man nach der Entfärbung durch Silber wieder Rhodanlösung bis zu möglichst schwacher Färbung zugibt. Ob man mit Silberlösung auf farblos oder mit Rhodanlösung auf schwache Färbung austitrirt, macht kaum einen Unterschied; die Differenz beträgt etwa 0,2 *cc* Hundertelnormallösung, was 0,254 *mg* Jod entspricht. Uebrigens gelingt es bei einiger Uebung leicht, in beiden Fällen mit gleicher Färbung und gleichem Resultat zu endigen. Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Silberlösung vermindert um die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter Rhodanlösung, multiplicirt mit 0,0127, ergibt die Menge des Jods in Grammen. Die Resultate, welche man in dieser Weise erhält, sind von grosser Genauigkeit und Constanz, wie der Verfasser durch Beleganalysen zeigt.

Bestimmung der Halogene in organischen Verbindungen.

Raschheit der Ausführung und Verlässigkeit der Resultate machen das vorstehend beschriebene Verfahren ganz besonders geeignet für die Bestimmung der Halogene in organischen Verbindungen. In welcher

Weise dabei die organische Substanz zerstört und das Halogen in eine unorganische Verbindung übergeführt wird, ist im Wesentlichen gleichgültig, vorausgesetzt nur, dass ein Verlust von Halogen ausgeschlossen ist.

Will man sich des Carius'schen Verfahrens bedienen, so erhitzt man die Substanz mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr unter Zusatz einer bekannten Menge von salpetersaurem Silber, welche mehr als hinreicht, alles Halogen zu binden und titrirt den Silberüberschuss mit Rhodanlösung. Statt als Nitrat kann man das Silber auch, und es ist dies im Allgemeinen verlässiger, als Metall abwägen. Man bringt das abgewogene Silber in das Rohr, setzt etwas Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht zu und stellt das Rohr in kochendes Wasser ein. Wenn das Silber gelöst ist, setzt man mehr Salpetersäure zu, je nach der Natur der Substanz concentrirte oder verdünnte, lässt dann das Röhrchen mit der Substanz im Rohr hinabgleiten, so dass es auf der Flüssigkeit schwimmt, und schmilzt zu. Wenn die Zersetzung beendet und das Rohr erkaltet ist, entleert man dessen Inhalt, Flüssigkeit und Niederschlag, in eine Kochflasche, wascht das Rohr mit Wasser nach und verdünnt noch weiter auf 400 bis 500 *cc*. Man erhitzt jetzt zum Sieden, das man längere Zeit, mindestens eine Stunde, anhalten lässt. Nach dem Erkalten wird Eisenlösung zugesetzt und titrirt.

Das Carius'sche Verfahren ist übrigens für die Anwendung dieser massanalytischen Restmethode nicht recht geeignet. Die unter starkem Druck entweichenden Gase reissen leicht etwas Flüssigkeit mit und es bedarf grosser Vorsicht, um beim Oeffnen des Rohrs einen Verlust an Flüssigkeit zu vermeiden, welcher eine scheinbare Erhöhung des Halogengehalts bedingen würde; jedenfalls ist es leichter, den Niederschlag ohne allen Verlust zu sammeln, als die Flüssigkeit. Eine weitere Schwierigkeit liegt in dem eigenthümlichen Zustand, welchen die Halogenverbindungen des Silbers bei der hier in Anwendung kommenden hohen Temperatur annehmen; in dem ausserordentlich dichten Zustand halten sie nicht unerhebliche Antheile von salpetersaurem Silber mit grosser Hartnäckigkeit zurück; durch blosses Auswaschen kann man das salpetersaure Silber nicht vollständig entfernen; mag man noch so lange waschen, das Waschwasser wird immer durch Kochsalzlösung getrübt; nur durch längeres und wiederholtes Auskochen und mit viel Wasser gelingt es, die letzten Reste von salpetersaurem Silber in Lösung zu bringen. Dies Verhalten kann, wie der Verfasser durch einen besonderen Versuch nachgewiesen hat, sehr beträchtliche Fehler veranlassen.

Zerstört man die organische Substanz zum Zweck der Halogenbestimmung nach dem gewöhnlichen Verfahren durch Glühen mit Kalk, so ist die Art der Anwendung der maassanalytischen Bestimmung mittelst Silber- und Rhodanlösung selbstverständlich. Maassanalytische Bestimmungen dieser Art, welche die Brauchbarkeit des Verfahrens genügend belegen, hat Brügelmann*) mitgetheilt. Derselbe wendet statt des Kalks Natronkalk an.

Völlig frei von Chlor sind kohlensaures Natron und Salpeter sehr viel leichter zu beschaffen als Kalk und Aetznatron. Seit Berzelius bedient man sich allgemein dieser Salze zur Verbrennung der organischen Substanz, wenn es sich um die Bestimmung von Phosphor, Schwefel, Arsen u. s. w. in organischen Verbindungen handelt. W. Feez hatte den glücklichen Gedanken, diese Salze auch für die Verbrennung zum Zweck der Halogenbestimmung in Anwendung zu bringen. Das Verfahren, welches derselbe in Gemeinschaft mit C. Schraube und J. B. Burkhardt ausarbeitete, ist folgendes:

Die Substanz wird mit etwa dem vierzigfachen ihres Gewichts einer vollkommen trocknen Mischung von 1 Th. kohlensaurem Natron und 2 Th. Salpeter innig gemischt, im bedeckten Porzellantiegel langsam erhitzt. Die Verbrennung geht allmählich vor sich. Zuletzt erhitzt man zum ruhigen Schmelzen und lässt im bedeckten Tiegel erkalten. Der Schmelzkuchen springt beim Erkalten freiwillig von der Tiegelwand ab; man löst ihn in Wasser auf, wascht den Tiegel mit heissem Wasser aus, setzt mit der Pipette eine abgemessene Menge Silberlösung zu, welche mehr als hinreicht, um alles möglicherweise vorhandene Halogen zu binden, macht mit Salpetersäure sauer und lässt auf dem Wasserbad stehen, bis alle salpetrige Säure entwichen ist. Nach dem Erkalten bestimmt man durch Zurücktitriren mit Rhodanlösung den Silberüberschuss.

Leichter flüchtige Substanzen werden mittelst desselben Gemisches in der Röhre verbrannt. In ein etwa 20 *cm* langes und möglichst enges Verbrennungsrohr, welches am einen Ende zugeschmolzen ist, bringt man eine etwa 3 *cm* lange Schicht des Salzgemisches; dieses muss vollkommen wasserfrei sein. Man gibt dann die Substanz aus dem Wägeröhrchen auf das Salzgemisch, spült mit etwas Salzgemisch nach, vertheilt mit dem Mischdraht und füllt endlich das Rohr bis zu $^2/_3$ mit trockenem Salpeter. So vorbereitet wird das Rohr auf einen schräg

*) Diese Zeitschrift 16, 1.

stehenden Verbrennungsofen gelegt, so dass seine Achse mit der Horizontalen einen Winkel von etwa 30⁰ bildet. Man erhitzt nun zuerst die Salpeterschicht zum Schmelzen und darüber hinaus möglichst stark und fährt mit dem Erhitzen von dem offenen Ende nach dem geschlossenen hin allmählich vorschreitend fort. Sobald das Schmelzen zu der Mischung der Substanz mit dem Sodasalpetergemisch vorgerückt ist, beginnt die Verbrennung der meist schon angekohlten Substanz. Die Dämpfe, durch den überhitzten Salpeter streichend, verbrennen in kleinen Verpuffungen noch vollends, während das Halogen von den Basen zurückgehalten wird. Die Verbrennung ist beendigt, sobald keine Kohlepartikelchen mehr sichtbar sind und der Inhalt des Rohrs vollkommen flüssig geworden ist. Das etwas abgekühlte Rohr bringt man in ein Becherglas mit kaltem Wasser, wo es in kleine Stücke zerspringt. Nach erfolgter Auflösung der Schmelze setzt man Silberlösung zu, macht mit Salpetersäure sauer, verjagt die salpetrige Säure und titrirt nach Zusatz von Eisensalz mit Rhodanlösung. Folgende Bestimmungen sind von Burkhardt in dieser Weise ausgeführt worden:

Substanz	Grm.	Br gef.	Br ber.
Tetrabromdiimidophenolphtaleïn	0,1096	50,36 pC.	50,63 pC.
Tetracetyltetrabromdiimidophenolphtaleïn	0,1151	40,30 „	40,00 „
Dibromdinitrodiimidophenolphtaleïn	0,074	28,1 „	28,3 „
Tetrabromdioxybenzophenon	0,0955	60,31 „	60,37 „

Ob sich das Verfahren auch zur Analyse von flüssigen und von leichtflüchtigen Substanzen eignet, muss durch weitere Versuche erprobt werden.

Erkennung und Bestimmung der Halogene neben Schwefelcyanverbindungen.

Um die Halogene in der Form von Silberverbindungen neben Schwefelcyanverbindungen zu erkennen und abzuscheiden, muss man das Schwefelcyan zerstören.

Schwefelcyansilber wird, wie oben erwähnt, durch concentrirte Schwefelsäure beim Erwärmen zersetzt und unter Beihülfe von etwas Salpetersäure leicht aufgelöst. Verdünnt man die Schwefelsäure mit ihrem halben Volum Wasser, so greift sie das Chlorsilber nicht an, während ihre Wirkung auf Schwefelcyansilber kaum vermindert wird. Handelt es sich daher, was wohl am häufigsten vorkommen wird, um Nachweis oder Bestimmung nur des Chlors neben Schwefelcyanverbin-

dungen, so verfährt man zweckmässig in folgender Art. Die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung des Rhodanmetalls wird mit überschüssiger Silberlösung ausgefällt. Der abfiltrirte und trockengesaugte Niederschlag, den man nicht auszuwaschen braucht, wird sammt Filter in eine Kochflasche gebracht und mit reiner Schwefelsäure von der erwähnten Concentration übergossen. Wenn beim Erwärmen der Niederschlag schwarz und klumpig geworden ist, gibt man vorsichtig einige Tropfen Salpetersäure zu. Das Chlorsilber bleibt hierbei, wenn in erheblicher Menge vorhanden, grösstentheils ungelöst; war nur wenig Chlor zugegen, so kann vollständige Lösung eintreten, es scheidet sich dann erst beim Verdünnen mit Wasser Chlorsilber ab; dasselbe ist frei von Rhodansilber. Ein Verlust an Chlor findet hierbei nicht statt, wie der Verfasser durch besondere Versuche festgestellt hat.

Rhodanwasserstoffsäure wird durch Salpetersäure auch in sehr verdünnter Lösung bei der Wärme des Wasserbads vollständig oxydirt. War die Lösung genügend verdünnt, so findet hierbei eine Verflüchtigung von Chlor nicht statt. Will man sich dieses Verhaltens zur Nachweisung oder Bestimmung des Chlors bedienen, so löst man 2 bis 3 *g* der Rhodanverbindung in 400 bis 500 *cc* Wasser, erhitzt im Wasserbad und setzt in kleinen Antheilen Salpetersäure zu, so lange noch eine Wirkung zu bemerken ist. Man lässt die Mischung unter zeitweiligem Ersatz des verdampften Wassers auf dem Wasserbade stehen, bis eine Probe mit einer durch Salpetersäure entfärbten Eisenoxydlösung keine Reaction auf Rhodan mehr gibt. Man macht dann mit Ammoniak alkalisch und dampft in einer Schale auf dem Wasserbad etwa $^1/_3$ der Flüssigkeit ab. Die rückständige Flüssigkeit ist dann frei von Rhodan- und Cyanverbindungen und kann mit Silberlösung geprüft werden. Der Verfasser hat sich davon überzeugt, dass hierbei keine merkliche Menge von Chlor entweicht.

Handelt es sich darum, Spuren von Chlor nachzuweisen, so ist es besser, die mit Salpetersäure versetzte Lösung, die dann nicht so sehr verdünnt zu sein braucht, nur bis zum Aufhören der Gasentwickelung zu erhitzen. Man gibt dann einen Ueberschuss von reinem kohlensaurem Natron zu, verdampft in der Platinschale zur Trockne und glüht. Der Glührückstand wird in Wasser aufgelöst, mit Salpetersäure sauer gemacht und mit Silberlösung geprüft.

Hat man auch auf Brom- oder Jodverbindungen Rücksicht zu nehmen, so lässt sich das angegebene Verfahren nicht einschlagen, da

bei der Oxydation mit Salpetersäure ein Verlust nicht zu vermeiden wäre. Auch die Behandlung der Silbersalze mit Schwefelsäure ist in diesem Fall nicht anwendbar, denn Brom- und Jodsilber erleiden beim Erwärmen mit Schwefelsäure von der erwähnten Concentration eine theilweise Zersetzung und zwar unter gleichen Umständen das Jodsilber in höherem Maass als das Bromsilber.

Um Brom oder Jod neben Schwefelcyanverbindungen nachzuweisen und zu bestimmen, zerstört man das Schwefelcyan besser nach der Methode von Carius, oder durch Schmelzen mit Salpeter und kohlensaurem Natron. Im ersteren Fall wird entweder direct das zu untersuchende Rhodansalz unter Zusatz von etwas salpetersaurem Silber, oder das durch Ausfällen mit Silberlösung erhaltene Gemenge der Silberverbindungen im zugeschmolzenen Rohr mit Salpetersäure drei bis vier Stunden gegen 160° erhitzt. Beim Verdünnen mit Wasser bleiben die Halogensilberverbindungen ungelöst zurück. Für das Schmelzen mit Salpeter ist zu beachten, dass die Reaction eine ausserordentlich heftige ist: man muss daher sehr grosse Mengen von kohlensaurem Natron zusetzen, da sonst Verpuffung eintritt. Besser trägt man das Gemenge allmählich in einen glühenden Tiegel ein, man hat dann zu berücksichtigen, dass alle Rhodanalkalisalze mit Begierde Feuchtigkeit anziehen. Um ein Spritzen beim Eintragen zu vermeiden, vermischt man die Rhodanverbindung mit dem 10- bis 15fachen Gewicht trockenen kohlensauren Natrons und trägt das Gemenge, nachdem es durch gelindes Erhitzen im Porzellantiegel getrocknet und wieder zerrieben wurde, allmählich in 8 bis 10 Theile geschmolzenen Salpeter ein. Wenn der Salpeter stark genug erhitzt ist, findet die Verbrennung fast augenblicklich statt und man kann das Gemenge sehr rasch eintragen.

Scheidung von Chlor- und Jodsilber.

Chlorsilber wird, wie oben nachgewiesen, durch Behandlung mit Schwefelcyanammonium in ammoniakalischer Flüssigkeit leicht und vollständig in Schwefelcyansilber umgewandelt, während Jodsilber bei gleicher Behandlung unverändert bleibt. Diese Verschiedenheit lässt sich zur Scheidung der beiden Elemente, wenn dieselben in Form ihrer unlöslichen Silberverbindungen vorliegen, mit Vortheil benutzen. Die Scheidung ist eine vollständige, wie der Verfasser durch mehrere Bestimmungen festgestellt hat.

Cyan.

Cyansilber wird von Schwefelcyanwasserstoffsäure zu rasch in Schwefelcyansilber umgewandelt, als dass man gelöstes Silber bei Gegenwart von Cyansilber durch Rhodanlösung titriren könnte. Filtrirt man jedoch das durch überschüssige Silberlösung aus einer gegebenen Menge verdünnter Blausäure niedergeschlagene Cyansilber ab, so steht nichts im Weg, in dem Filtrat oder einem Theil desselben den Silberüberschuss mit Rhodanlösung zu titriren.

Das wichtigste Moment für die Erzielung übereinstimmender Resultate bei jeder Art der Gehaltsbestimmung in wässeriger Blausäure ist die Verhinderung der Verflüchtigung von Blausäure während der Operation. Die Blausäure ist auch in stark verdünnter Lösung viel flüchtiger als gewöhnlich angenommen wird. Zieht man mit der gleichen Pipette drei bis vier gleiche Proben einer wässerigen Blausäure, von der Verdünnung wie sie früher officinell war (zweiprocentig), lässt diese einzeln in Bechergläser einfliessen und titrirt alsdann die Proben nacheinander so rasch als möglich, so wird man in der dritten Probe um nahezu $^1/_2$ pC. Cyanwasserstoff weniger finden als in der ersten; bei der vierten Probe ist der Verlust durch Verflüchtigung noch bedeutender und sogar die erste Probe gibt nicht genau den Gehalt an, da die Zeit, welche zur Abmessung der anderen Proben nöthig war, genügte, einen gar nicht unbedeutenden Verlust zu verursachen.*)

Bei der Gehaltsbestimmung vermeidet man jeden Verlust durch Verflüchtigung, wenn man die Blausäure aus der Pipette unmittelbar in die Silberlösung einfliessen lässt. Weiss man nicht, wie viel Silberlösung etwa nöthig, so ermittelt man dies durch einen Vorversuch. Man misst mit der Pipette 10 *cc* oder bei stärkerer Concentration 5 *cc* der zu untersuchenden wässerigen Säure ab und lässt diese in 200 bis 300 *cc*

*) Eine Mischung, welche man nicht aus einem Gefäss in das andere übergiessen kann, ohne dass mehr oder weniger von ihrem wirksamen Bestandtheil durch Verflüchtigung verloren geht, ist unstreitig als officinelles Präparat nicht am Platz. Für die officinelle Blausäure war eine viel zu starke Concentration gewählt worden, was zur Folge hatte, dass eine Dispensirung des Präparats in der vorgeschriebenen Concentration fast unmöglich wurde und die Stärke der dispensirten Säure trotz gewissenhafter Prüfung eine Sache des Zufalls blieb. Man muss daher die Weglassung des Medicaments aus der neuen Pharmacopoe als eine Verbesserung gutheissen, wenn man auch darüber streiten kann, ob es nicht zweckmässiger gewesen wäre, eine zehnfach verdünntere Blausäure an Stelle der früheren einzusetzen.

Wasser einfliessen. Dann setzt man aus der Bürette Silberlösung zu, bis bei weiterem Zusatz kein Niederschlag mehr entsteht. Die auf den nächst höheren Zehner abgerundete Menge von Silberlösung wird alsdann für die genaue Probe mit der Pipette in eine 300 *cc*-Flasche eingemessen; man lässt dann 10 *cc* Blausäure zufliessen, schwenkt um, füllt bis zur Marke an, mischt, lässt etwas absetzen, filtrirt und bestimmt in 100 *cc* des Filtrats nach Zusatz von 5 *cc* Eisenlösung und etwas Salpetersäure den Silbergehalt mit Rhodanlösung; diese Bestimmung kann nochmals mit 100 *cc* des Filtrats wiederholt werden. Die Zahl der Cubikcentimeter Silberlösung, abzüglich der mit drei multiplicirten Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter Rhodanlösung, multiplicirt mit 0,0027 gibt die Menge des Cyanwasserstoffs in Grammen.

Kupferbestimmung.

Das Kupfer wird bekanntlich aus der Lösung seiner Oxydsalze bei Gegenwart energischer Reductionsmittel, wie schweflige Säure, phosphorige Säure, Eisenvitriol, durch Rhodansalze gefällt. Der Niederschlag ist Kupferrhodanür von constanter Zusammensetzung. Dies Verhalten der Kupfersalze lässt sich zu einer maassanalytischen Bestimmung des Kupfers benutzen.

Wenn man der Kupferoxydsalzlösung ein Eisenoxydulsalz und sodann eine Lösung von Rhodanammonium zusetzt, so fällt Kupferrhodanür nieder. Das entstandene Eisenoxydsalz, sollte man denken, müsste nach der Ausfällung des Kupfers einen minimalen Ueberschuss von Rhodanammonium durch Bildung von rothem Eisenrhodanid zu erkennen geben. In dieser Weise das Kupfer direct zu titriren ist jedoch nicht möglich: das Eisenoxydsalz nämlich wirkt seinerseits wieder oxydirend auf das Kupferoxydulsalz, verhindert daher die völlige Fällung des Kupfers und es tritt die Röthung bereits ein, wenn noch eine erhebliche Menge von Kupfer in Lösung ist.

Aus einer nicht allzu sauren Kupfersalzlösung, welche mit schwefliger Säure versetzt ist, wird das Kupfer durch Rhodanammonium vollständig gefällt; gelindes Erwärmen beschleunigt die Bildung und Abscheidung des Rhodanürs und die Fällung ist bei Ueberschuss von Rhodanammonium so vollständig, dass die abfiltrirte Flüssigkeit, nach Zusatz von Salpetersalzsäure bis fast zur Trockne abgeraucht, mit Ammoniak oder Blutlaugensalz nicht mehr auf Kupfer reagirt. Es ist klar, man erfährt die Menge des vorhandenen Kupfers, wenn man dasselbe mit einer abge-

messenen und überschüssigen Menge Rhodanlösung von bekanntem Gehalt ausfällt und alsdann bestimmt, wie viel Rhodansalz noch in Lösung ist. Durch eine titrirte Silberlösung, unter Zusatz von Eisenoxydsalz und Salpetersäure ist diese Bestimmung sehr leicht und mit grösster Genauigkeit auszuführen, da die Endreaction durch die schweflige Säure bei genügendem Zusatz von Eisenoxydlösung nicht im mindesten beeinträchtigt wird.

Zu dieser Bestimmung dienen die gleichen, genau auf einander eingestellten Silber- und Rhodanlösungen, wie sie für die Titrirung der Halogene angegeben wurden. Die schweflige Säure wird in gesättigter wässeriger Lösung angewendet.

Die Brauchbarkeit der Methode erprobte Volhard zuerst an reinem Kupfervitriol.

Die abgewogene Probe von Kupfervitriol wird in einem 300 *cc* fassenden Kölbchen in 40 bis 50 *cc* Wasser gelöst; man erhitzt die Lösung zum Kochen, versetzt sie mit soviel schwefliger Säure, dass sie stark danach riecht, und gibt dann titrirte Rhodanammoniumlösung zu, deren Menge man so bemisst, dass sie mehr als hinreicht um alles Kupfer in Rhodanür zu verwandeln. Wenn die Lösung ausser Kupfer nur farblose Metallsalze enthält, welche auf Rhodanammonium keine Einwirkung äussern, so entsteht bei Zusatz der Rhodanlösung an der Einfallstelle der Tropfen eine dunkel schmutziggrüne Färbung, welche durch Bildung von Kupferrhodanid hervorgerufen wird. Beim Umschwenken verschwindet diese Färbung sofort, während sich weisses Rhodanür ausscheidet. Wenn alles Kupfer in Rhodanür übergegangen ist, bemerkt man bei weiterem Zusatz von Rhodanlösung keinerlei Farbenänderung mehr. Man lässt also die Rhodanlösung aus einer Bürette in die mit schwefliger Säure versetzte heisse Kupferlösung einfliessen, bis ein neuer Zusatz von Rhodanlösung keine Farbenänderung mehr hervorruft; um eines Ueberschusses von Rhodanammonium ganz sicher zu sein, gibt man dann noch 3 bis 4 *cc* weiter zu und notirt die Gesammtmenge der zugesetzten Rhodanlösung. Weiss man beiläufig, wie viel Kupfer die Lösung enthält, so misst man die Rhodanlösung, $^1/_5$ bis $^1/_4$ mehr als zur Ausfällung nothwendig, mit einer Vollpipette ab und lässt sie auf einmal in die Kupferlösung einfliessen. Die Mischung bleibt jetzt ruhig stehen, bis sie ganz kalt geworden ist; dann füllt man mit Wasser bis zur Marke auf, mischt und filtrirt durch ein trockenes Faltenfilter in einen trockenen Kolben. Von dem Filtrat sticht man 100 *cc* mit der Vollpipette in ein Becherglas

ab, setzt 10 *cc* Eisenlösung nebst etwas Salpetersäure zu und titrirt nun entweder mit Silberlösung auf farblos, oder nach der Entfärbung durch einen kleinen Silberüberschuss mit Rhodanlösung auf schwach gefärbt, was namentlich bei Gegenwart gefärbter Metallsalze vorzuziehen ist. Die hierzu gebrauchte Rhodanlösung muss besonders gemessen werden, nicht gemeinsam mit der zur Fällung des Kupfers anfänglich zugesetzten Menge; da man davon nur wenig nöthig hat, lässt man sie zweckmässig aus einer engen in $^1/_{20}$ *cc* getheilten Bürette oder Handpipette zu. Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Silberlösung nach Abzug der zum Austitriren gebrauchten Rhodanlösung ist mit 3 zu multipliciren und von der anfänglich zugesetzten Menge Rhodanlösung abzuziehen. Der Rest gibt an, wie viel Cubikcentimeter Rhodanlösung zur Fällung des Kupfers gedient haben.

1 *cc* Rhodanlösung entspricht 0,02494 *g* Kupfervitriol oder 0,00634 *g* Kupfer.

	Angewendet:		Volum	Zur		Gefunden
	Kupfer-vitriol	Rhodan-lösung	der Mischung	Titrirung verwandt	Silber-lösung	Kupfer-vitriol
1.	1,4964 *g*	80 *cc*	300 *cc*	100 *cc*	6,7 *cc*	1,494 *g*
				100 «	6,7 «	1,494 «
2.	0,4988 «	25 «	—	—	5,0 «	0,4988 «
3.	0,4988 «	25 «	—	—	5,04 «	0,4978 «
4.	1,0118 «	60 «	300 «	100 «	6,5 «	1,010 «

Bei 2 und 3 wurde das Kupferrhodanür vollständig ausgewaschen und das Gesammtfiltrat zur Titrirung verwendet.

Metallisches Kupfer oder Kupferlegirungen löst man in Salpetersäure und raucht den Ueberschuss der Säure ab. Wird die Legirung von Salpetersäure leicht oxydirt, wie z. B. die Composition unserer Nickelmünzen, so kann man das Abrauchen der Säure ganz umgehen, wenn man die Salpetersäure bei der Auflösung allmählich zusetzt und einen grösseren Ueberschuss vermeidet. Die salpetersaure Lösung wird mit chlorfreiem kohlensaurem Natron so weit neutralisirt, bis durch Abscheidung von basischem Kupfersalz eine bleibende Trübung entstanden ist; wenn nachher die schweflige Säure zugesetzt wird, löst sich dieser Niederschlag wieder auf. Man erhitzt nunmehr zum Kochen und verfährt des Weiteren genau so, wie bei der Analyse des Kupfervitriols beschrieben ist.

Bei Gegenwart von Eisen, welches ja in Kupferlegirungen fast nie fehlt, ist der Punkt der vollständigen Ausfällung des Kupfers an dem Ausbleiben einer Farbenänderung nicht zu erkennen. Des vorhandenen Eisenoxyds wegen entsteht dann, auch wenn alles Kupfer ausgefällt ist, an der Einfallstelle der Rhodanammoniumtropfen eine dunkele Färbung, welche beim Umschwenken durch die Wirkung der schwefligen Säure wieder verschwindet.

Das Kupferrhodanür setzt sich leicht ab; die überstehende Flüssigkeit wird zwar nicht ganz klar, ist aber nur wenig getrübt. Man giesst davon etwas in ein Reagensrohr, setzt einen Tropfen Rhodanlösung zu und erwärmt gelinde. War noch Kupfer in Lösung, so sieht man nach einigen Augenblicken weisse Wolken von Kupferrhodanür entstehen; war dagegen genügend Rhodanlösung zugesetzt, so vermehrt sich die schwache Trübung der Flüssigkeit nicht. Die Probe wird zu der Hauptmasse zurückgegossen und das Röhrchen mit wenig Wasser nachgewaschen. Man kann so leicht und ohne Verlust sich von der vollständigen Ausfällung des Kupfers überzeugen.

Bei Anwesenheit der Halogene, des Silbers und des Quecksilbers ist das Verfahren nicht anwendbar oder muss in entsprechender Weise modificirt werden.

Quecksilberbestimmung.

Das salpetersaure Quecksilberoxyd verhält sich gegen Rhodansalze ähnlich wie salpetersaures Silber. Die blutrothe Lösung des Eisenrhodanids oder eine mit Eisenalaun versetzte Lösung von Rhodanammonium wird durch eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd eben so rasch und vollständig entfärbt, wie durch eine Silberlösung. Während jedoch von der Silberlösung eine dem vorhandenen Rhodansalz genau äquivalente Menge zur Entfärbung nöthig ist, bedarf es hierzu von der Quecksilberlösung eines kleinen Ueberschusses. Dies erklärt sich aus dem Verhalten des Quecksilberrhodanids gegen Eisenoxydsalze; die Quecksilberverbindung wird durch Eisenoxydsalze theilweise zersetzt; eine verdünnte Lösung von Eisenalaun nimmt in Berührung mit vollkommen reinem Quecksilberrhodanid eine schwache, röthliche Farbe an, welche bei Zusatz von Salpetersäure intensiver wird. Lässt man daher eine titrirte Rhodanlösung in eine mit Eisenoxydsalz versetzte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd eintropfen, so tritt eine bleibende lichtbräunliche Färbung der Flüssigkeit etwas früher ein, als eine dem vorhandenen Quecksilber entsprechende Menge von Rhodanlösung zugesetzt wurde. Da in diesem

Moment noch etwas Quecksilber als Sauerstoffsalz in der Lösung vorhanden und nur ein Zustand des Gleichgewichts zwischen den auf einander wirkenden Körpern eingetreten ist, nimmt die Färbung bei Zusatz eines weiteren Tropfens Rhodanlösung nur wenig zu und erst wenn die Rhodanlösung überschüssig wird, steigert sich die Färbung bei weiterem Zusatz des Reagens so, wie in einer verdünnten Eisenoxydlösung allein. Dieser Uebergang ist sehr allmählich und nur der erste Eintritt der Färbung lässt sich so scharf beobachten, dass man über einen Tropfen Rhodanlösung mehr oder weniger nicht im Zweifel ist. Die Menge Quecksilber, welche dann noch als Sauerstoffsalz übrig bleibt, ist zwar sehr gering, aber mit den Umständen, Verdünnung, Säuregehalt u. s. w., etwas wechselnd und auch unter scheinbar gleichen Verhältnissen nicht ganz constant, vielleicht von dem rascheren oder langsameren Zusatz der Rhodanlösung etwas beeinflusst.

Versucht man daher das Quecksilber ganz in gleicher Weise wie das Silber mit Rhodanlösung zu titriren, so erhält man zwar weitaus nicht so übereinstimmende Resultate wie bei der Silbertitrirung, doch sind die Differenzen auch nicht so gross, dass nicht eine sehr annähernde Bestimmung des Quecksilbers damit erreicht würde.

Die Resultate werden am constantesten und kommen der Wahrheit am nächsten, wenn man die freie Säure möglichst beschränkt. Die salpetersaure Lösung, welche das Quecksilber vollständig als Oxyd enthält und von salpetriger Säure befreit ist, wird zu diesem Ende nach Zusatz von wenig Eisenalaunlösung mit reinem kohlensaurem Natron soweit neutralisirt, als ohne Bildung eines bleibenden Niederschlags möglich ist. Dann lässt man aus der Bürette die Rhodanlösung zu, bis die Flüssigkeit einen eben erkennbaren, lichtbräunlichen Farbenton angenommen hat. Man benutzt dieselbe Rhodanlösung, zehntel-normal, welche zur Titrirung des Kupfers angewendet wird; ihr Titer ist mit Silber festgestellt.

In dieser Weise wurden mit einer Quecksilberlösung von nicht genau bekanntem Gehalt bei Zusatz von 1 *cc* Eisenlösung folgende Resultate erhalten:

Quecksilberlösung	Wasser	Gebraucht Rhodanlösung
cc	*cc*	*cc*
25	250	10,0
25	250	10,0
25	250	9,9

Quecksilberlösung	Wasser	Gebraucht Rhodanlösung
cc	cc	cc
25	250	10,9
50	250	19,9
50	250	19,95
100	250	39,95
100	500	40,0

Die Differenzen zwischen den einzelnen Versuchen sind, wie man sieht, nicht grösser als bei vielen anderen gebräuchlichen Titrirmethoden. Dass die Resultate auch der Wahrheit sehr nahe kommen, ergibt sich aus folgenden Bestimmungen, welche ganz in gleicher Weise ausgeführt sind. Die benutzte Quecksilberlösung war durch Auflösen von 10,5901 *g* chemisch-reinem Quecksilber in Salpetersäure und Verdünnen auf 1000 *cc* bereitet; Eisenlösung je 1 *cc*

Quecksilberlösung	Wasser	Gebraucht Rhodanlösung
	cc	*cc*
je 25 *cc* enthaltend 0,264 *g* Quecksilber	250	26,3
	500	26,3
	250	26,25
	250	26,3
	1000	26,6
	250	26,4
Für 0,264 *g* Quecksilber sollten gebraucht werden		26,4.

Wenn auch das eben beschriebene Verfahren für Quecksilberbestimmungen, bei welchen möglichste Genauigkeit angestrebt wird, nicht empfohlen werden kann, so dürfte sich dasselbe immerhin zur annähernden Bestimmung vielfach nützlich erweisen; in Verbindung mit der Carius'schen Methode wird es wohl auch von denen mit Vortheil benutzt werden können, welche sich mit der Untersuchung organischer Quecksilberverbindungen beschäftigen.

Die Anwendung dieses Verfahrens setzt voraus, dass sich das Quecksilber als Oxydsalz einer Sauerstoffsäure (Salpetersäure oder Schwefelsäure) in Lösung befindet. Eine mit Eisenoxydsalz versetzte Sublimatlösung wird durch Rhodanlösung zwar auch nicht sofort geröthet; aber lange bevor eine der Menge des Quecksilbers entsprechende Quantität von Rhodanlösung zugesetzt worden ist, tritt eine bleibende Röthung ein, welche

bei weiterem Zusatz der Rhodanlösung nur sehr allmählich und nicht entsprechend der Vermehrung des Reagens an Intensität zunimmt.

Volhard lenkt schliesslich die Aufmerksamkeit noch auf eine andere Anwendung der Rhodanlösung in der Maassanalyse.

Schon vor vielen Jahren hat Erlenmeyer*) vorgeschlagen, den Oxydationswerth der verdünnten Chamäleonlösung mittelst Schwefelcyanbleies festzustellen. Eben so gut lässt sich hierzu, wie sich der Verfasser durch zahlreiche Versuche überzeugt hat, die mittelst Silbers titrirte Lösung des Rhodanammoniums verwenden. Die Rhodanwasserstoffsäure wird durch Permanganat in saurer Lösung gerade auf in Schwefelsäure und Blausäure verwandelt:

$$S_2\,C_2\,NH + 6\,O = 2\,SO_3 + C_2\,NH.$$

1 *cc* der Zehntelnormallösung nimmt also 4,8 *mg* Sauerstoff in Anspruch; man wendet daher zweckmässig eine Hundertelnormallösung an. Die abgemessene Probe muss noch reichlich mit Wasser verdünnt werden, dann gibt man Schwefelsäure zu und lässt die Permanganatlösung einfliessen. War hinreichend Wasser und Säure zugesetzt, so verschwindet die rothe Farbe des Permanganats bis zuletzt augenblicklich und die Flüssigkeit bleibt vollkommen farblos, bis sie plötzlich durch Uebermangansäure bleibend gefärbt erscheint. Die Resultate der Titerstellung stimmen bei wiederholten Versuchen bis auf $^1/_{10}$ eines Cubikcentimeters überein. Vor allen anderen Körpern, welche sich zur Titerstellung der Chamäleonlösung eignen, hat das Schwefelcyanammonium den grossen Vorzug, dass seine verdünnte Lösung titerbeständig ist.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

C. Neubauer.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Prüfung auf Weingeist. Zur Prüfung einer Flüssigkeit auf Weingeist benutzt Jaquemart**) eine Lösung von Quecksilberoxydnitrat. Dies Reagens wirkt nämlich lebhaft auf den Weingeist ein, wobei, unter Bildung verschiedener Producte, eine partielle Reduction zu Oxydul

---

*) Zeitschr. f. Chemie 1859, 202.

) Zeitschrift des österr. Apotheker-Vereins **16, 414.

stattfindet. Versetzt man daher nach geschehener Einwirkung die Mischung mit Ammon, so entsteht ein schwarzer Niederschlag und zwar um so reichlicher und tiefer, je mehr Weingeist vorhanden war. — Der Methylalkohol bewirkt unter denselben Umständen keine Reduction des Quecksilbersalzes.

Zur Reaction reichen 5—6 *cc* der fraglichen, nöthigenfalls zuvor mit Thierkohle entfärbten Flüssigkeit hin.

Prüfung auf Glycerin. Diese von A. Sienier und G. Lowe*) angegebene Prüfung auf Glycerin beruht auf der Thatsache, dass mit Glycerin befeuchteter Borax beim Erhitzen in der Bunsen'schen Lampe eine Grünfärbung der Flamme hervorruft.**)

Reagens auf Carbolsäure. E. W. Davy***) empfiehlt als Reagens auf Carbolsäure die Schwefelmolybdänsäure, welche man durch Auflösen von 1 Th. Molybdänsäure in 10 und selbst in 100 Th. conc. Schwefelsäure erhält. Von dieser Lösung setzt man zu 1 oder 2 Tropfen der zu prüfenden, in einer Porzellanschale befindlichen Flüssigkeit 3—4 Tropfen. Bei Gegenwart von Carbolsäure entsteht sofort eine hellgelbe oder gelblichbraune Färbung, welche durch eine kastanienbraune oder rothbraune alsbald in eine schöne, purpurne übergeht. Sehr gelindes Erwärmen beschleunigt die Reaction. Hat man verdünnte Carbolsäure vor sich, so entsteht eine dunkel olivengrüne, rasch dunkelblau werdende, aber keine purpurrothe Färbung.

Holztheerkreosot gibt mit demselben Reagens eine braune oder rothbraune Farbe, welche beim Stehen oder schwachen Erwärmen heller, nämlich gelblichbraun wird. Im Kreosot kann man selbst kleine Mengen von Carbolsäure erkennen, wenn man 5—10 Tropfen desselben in 15 *g* Wasser löst und diese Lösung der Destillation unterwirft. Die erste Fraction der Destillation gibt die Kreosot-, die folgenden aber geben die Carbolsäure-Reaction. Auf diese Weise soll man noch 1 % Carbolsäure in Kreosot nachweisen können.

Reaction auf Strychnin. Befeuchtet man nach F. Selmi†) Strychnin mit einer geringen Menge einer Lösung von Jodsäure in Schwefelsäure, so färbt sich dasselbe zuerst gelb, später ziegelroth und nach und nach, aber sehr langsam, geht die Farbe in ein lebhaftes Violettroth über.

*) Polytechn. Notizblatt 1878, 303.
**) Vergl. dieses Heft p. 269.
***) Polytechn. Notizblatt 1878, 300.
†) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **11**, 1692.

Ueber das optische Drehungsvermögen flüssiger und gelöster Substanzen. Da diese Arbeit von C. Hesse,*) welche die Feststellung und Bestimmung des optischen Drehungsvermögens flüssiger und gelöster Substanzen behandelt, einen Auszug nicht gestattet, so begnüge ich mich damit, auf das Original zu verweisen.

---

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Zur Dampfdichtebestimmung. Zur Ermittelung der Grenze, bis zu welcher die Bestimmung der Dampfdichten in der Barometerleere mit Vortheil ausführbar ist, hat A. W. Hofmann mehrfach Gasvolumbestimmungen nach anderen veränderten, hier folgenden Methoden ausgeführt.

1. Modificirte Verdrängungsmethode.

Statt der einfachen U-Röhre, die Hofmann**) früher benutzte, bedient sich derselbe jetzt einer U-Röhre, deren eines Ende ein erweitertes, geschlossenes Ansatzrohr***) trägt, während der offene Schenkel in kurzer Entfernung über dem Buge zu einer entsprechenden Erweiterung ausgeblasen ist. Das offene Ende trägt einen lose aufsitzenden Kork, welchen beweglich eine unten zur Spitze ausgezogene Trichterröhre durchsetzt. Um die Substanz bequem einzubringen, giesst man das in dem offenen Schenkel aufgestaute Quecksilber aus, so dass sich das Niveau zwischen dem Buge und dem erweiterten Theile einstellt. Die Erwärmung erfolgt in einem durchsichtigen Gefäss, durch welches der Dampf einer hochsiedenden Flüssigkeit strömt. Sobald die Dampfbildung erfolgt ist, wird die Niveaudifferenz in beiden Schenkeln gemessen, was mit einem gewöhnlichen Maassstab hinlänglich genau bewerkstelligt werden kann. Bei geeignet gewählten Dimensionen des Apparates und passender Menge Substanz gelingt es leicht, bei einem niedrigeren als dem Atmosphärendruck zu arbeiten. Nunmehr wird die Trichterröhre gesenkt, bis ihre Spitze das Quecksilberniveau berührt. Nach dem Erkalten des Apparates ist das Quecksilber in die Erweiterung des geschlossenen Schenkels zurückgetreten, während die Erweiterung des offenen wieder leer geworden ist. Nun lässt man aus einem graduirten

*) Annalen d. Chem. **192**, 161.

) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **11, 1684.

***) Durch Anschmelzen eines solchen erweiterten Ansatzrohres an eine Barometerröhre kann man sich leicht ein erheblich vergrössertes Volum verschaffen.

Gefäss Quecksilber einfliessen, bis das Metall die Spitze der Trichterröhre wieder erreicht. Aus der Menge des eingeflossenen Quecksilbers lässt sich mit Leichtigkeit das Volum des Dampfes berechnen, und es sind somit alle Daten für die Bestimmung des Gasvolumgewichts gegeben.

2. Dampfdichten bei hoher Temperatur in Vacuo.

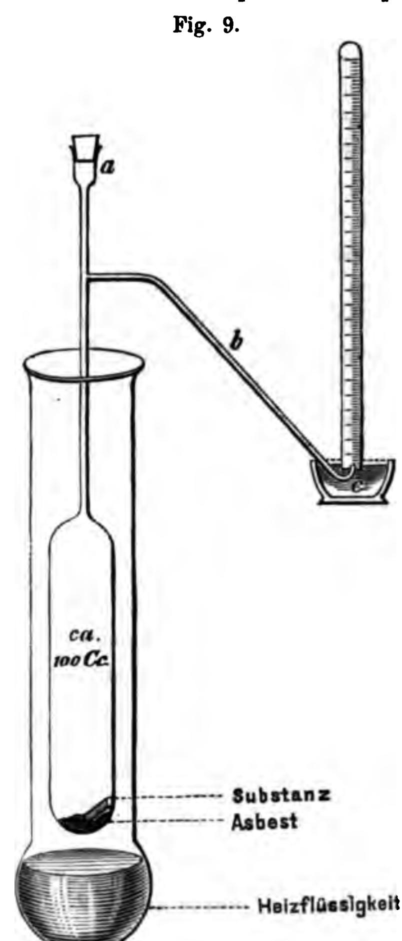
Eine Einschmelzröhre wird an einem Ende in eine dünne Spitze ausgezogen und zugeschmolzen. Das andere Ende wird verengt und nach dem Einbringen der abgewogenen Substanz mit der Wasserstrahlpumpe in Verbindung gebracht. Nach einigen Minuten ist die Luft hinreichend ausgepumpt, worauf das zweite Ende ebenfalls zugeschmolzen wird. Die so beschickte Röhre legt man in ein horizontales, eisernes Rohr, welches in ein zweites, weiteres, von dem Dampfe siedenden Quecksilbers oder Schwefels erfülltes, geeignet befestigt ist. Nach 15—20 Minuten ist die Substanz in Gas verwandelt. Da man aber im Verhältniss zum Inhalte der Röhre absichtlich nur eine sehr geringe Gewichtsmenge genommen hat, so wird der die Röhre erfüllende Dampf eine geringere Spannung haben als die Atmosphäre. Nunmehr wird die aus der eisernen Röhre momentan hervorgezogene Spitze des Glasrohres abgebrochen und nach dem Eindringen der Luft wieder zugeschmolzen. Nach dem Erkalten bricht man die Spitze von Neuem, diesmal aber unter Quecksilber, ab. Die eingedrungene Quecksilbermenge lehrt das in dem Rohr befindliche Luftvolum kennen und in der Differenz des Gesammtvolums der Röhre und des Luftvolums ist das Volum des Dampfes gegeben. Die Rechnung wird in der gewöhnlichen Weise ausgeführt. Zahlreiche nach dieser Methode ausgeführte Bestimmungen gaben befriedigende Resultate.

Auch Victor Meyer*) beschreibt eine neue Methode der Dampfdichtebestimmung. Denkt man sich ein Gefäss von der in Fig. 9 abgebildeten Form mit ungefähr 100 *cc* Inhalt, durch einen, stets bis zur Marke a einzutreibenden Kautschukpfropfen verschlossen, in den Dampf einer siedenden Flüssigkeit, oder, wenn es sich um sehr hohe Temperaturen handelt, in ein Metallbad getaucht, so wird nach einiger Zeit der Erhitzung die Temperatur eine constante werden. Es wird also aus der Abflussröhre b bei c keine Luft mehr austreten, was leicht daran zu erkennen ist, dass über der in einer Wanne unter Wasser befindlichen Oeffnung c keine Blasen mehr aufsteigen. Wird alsdann über c eine mit Wasser

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch, z. Berlin **11**, 1867.

gefüllte graduirte Röhre gestülpt, bei a geöffnet, die abgewogene Substanz hineingeworfen und a schnell wieder verschlossen, so wird, vorausgesetzt, dass die Temperatur hoch genug sei, die Substanz verdampfen und eine ihrem Dampfvolum entsprechende Luftmenge bei c austreten,

Fig. 9.



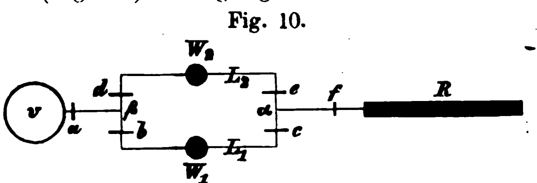
die in der getheilten Röhre gemessen werden kann. Damit das herabfallende Substanzfläschchen den Boden des Luftgefässes nicht zertrümmern kann, ist derselbe mit etwas Sand oder Asbest bedeckt. Ist die Menge der Substanz so klein, dass der Dampf nur den unteren Theil (etwa $^1/_4$—$^1/_3$) des Gefässes erfüllt und geht die Verdampfung sehr schnell vor sich, so wird der durch Diffusion des Dampfes entstehende Fehler sehr gering werden. Auch der Umstand, dass, wie aus neueren Untersuchungen folgt, das Volumen zweier chemisch nicht aufeinander wirkenden Gase nicht immer genau gleich der Summe der Einzelvolume ist, lässt nur Fehler von geringer Grösse voraussehen, welche die Anwendung zur Molekulargewichtsbestimmung, wie die mitgetheilten Belege beweisen, nicht beeinträchtigen. Charakteristisch für dieses Verfahren ist, dass bei demselben weder der Inhalt des Gefässes, noch die Versuchstemperatur in Betracht kommt, da ja das Dampfvolum immer in Gestalt eines ihm gleichen Luftvolums bei Zimmertemperatur gemessen wird. Nur die Zimmertemperatur, das Substanzgewicht, der Barometerstand und das Volum der in die Messröhre getriebenen Luft werden bestimmt. Die Dichte schwer flüchtiger Körper kann daher im Metallbade bei sehr hoher, unbekannter Temperatur bestimmt werden.



Eine neue Methode der organischen Elementaranalyse stickstoffhaltiger Körper. E. Pflüger*) hat unter Mitwirkung von D. Finkler und F. Oppenheim eine neue Methode der Elementaranalyse stickstoffhaltiger Körper bearbeitet. Die Substanz wird im Vacuum mit einer Mischung von Kupferoxyd und saurem chromsaurem Kali verbrannt; die gebildete Kohlensäure und das Stickstoffgas werden nach gasometrischen Methoden, das Wasser dagegen durch Wägung bestimmt, so dass eine Analyse sogleich drei Zahlen liefert. Da die ausführliche Arbeit einen Auszug nicht gestattet, so gebe ich dieselbe mit des Verfassers eignen Worten.

»Ich erprobte die Methode zunächst an festen nicht flüchtigen Stoffen. Zu dem Ende habe ich einen Apparat construirt, der im Wesentlichen darin besteht, dass das trockene Vacuum der Quecksilberpumpe mit dem Verbrennungsrohre unter Vermittlung das Wasser absorbirender Vorrichtungen in Verbindung gesetzt wird. Der allgemeine Gang des Versuchs möge vor Beschreibung der Special-Einrichtungen durch folgendes Schema (Fig. 10) klar gelegt werden:

Fig. 10.



v ist das Vacuum der Quecksilberpumpe, R das Verbrennungsrohr im Ofen; R ist durch Glasröhren, die durch Schliffe unter einander articuliren, mit v so verbunden, dass bei α das Rohr sich in zwei Leitungen L_1 und L_2 theilt, die bei β sich wieder zu einem Rohre vereinigen. Sind also die Hähne d und e geschlossen, b und c offen, so geht der Gasstrom von R durch L_1 nach v. Ist aber b und c geschlossen und d und e offen, so geht der Gasstrom durch L_2 nach v. — W_1 ist eine Erweiterung der Leitung L_1 und W_2 eine grössere analoge in Leitung L_2 und enthält die Wasser absorbirenden Substanzen. Zwischen α und β befindet sich eine Barometerprobe, welche Drucke von $^3/_4$ bis 1 Atmosphäre und mehr abzulesen gestattet. Vor der Verbrennung dient W_2 zur Absorption der in dem Verbrennungsrohr enthaltenen Feuchtigkeit. W_1 ist also von dieser in geeigneter Weise abgeschlossen. Wäh-

*) Pflüger's Archiv f. d. gesammte Physiologie 18, 117. Vom Verf. eingeschickt.

rend der Verbrennung absorbirt W_1 das gebildete Wasser, von dem jetzt W_2 absolut abgeschlossen ist.

Ehe ich nun zu der speciellen Beschreibung des Apparates übergehe, möge die Beschickung des Verbrennungsrohrs zuerst beschrieben werden.

Der Exsiccator.

Zur Verbrennung wurden solche Substanzen gewählt, über deren chemische Reinheit und procentische Elementarzusammensetzung kein Zweifel bestehen konnte, so dass nur die absolute Trockenheit Gegenstand der grössten Sorgfalt sein musste. Ich construirte zu dem Ende einen Exsiccator, der beliebig lange Zeit ohne Ueberwachung stehen kann und vollkommene Sicherheit bietet gegen Eindringen der Feuchtigkeit von Aussen.

Ich nahm hierzu den Teller jener bekannten Butterdosen, die dadurch einen hermetischen Verschluss ermöglichen, dass die Peripherie des Bodens des Tellers von einem ringförmigen mit Wasser zu füllenden Graben gebildet wird, in den der untere Rand der über den Teller gestellten Glocke taucht. Als Absperrungsflüssigkeit nahm ich natürlich Quecksilber und als Glocke einen halben hohlen Glasballon, an dessen Kuppe ein gebogenes Glasrohr angeblasen war. Ein anderes Glasrohr nach Art derjenigen, welche bei der organischen Elementaranalyse von den Chemikern zur Trocknung der Gase gebraucht werden und Chlorcalcium enthalten, füllte ich mit Phosphorsäureanhydrid und verband dann das verjüngte Ende dieses mit Phosphorsäureanhydrid gefüllten Rohres unter Vermittlung eines dickwandigen Gummischlauches mit dem Glasrohre, welches auf der Kuppe des Gasballons befindlich ist. Hierdurch kann die Luft im Innern des Exsiccators bei Temperaturschwankungen sich mit der Atmosphäre in's Gleichgewicht setzen und geht hierbei immer nur durch das Phosphorsäureanhydridrohr. Der Gummischlauch, durch welchen der Exsiccator respirirt, ist der Vorsicht halber durch Bindfaden luftdicht auf die betreffenden Glasröhren aufgebunden, der Teller unter der Glocke mit Phosphorsäureanhydrid gefüllt und in dieses ein niedriges Gefäss mit der zu trocknenden Substanz gestellt.

Die Beschickung des Verbrennungsrohres.

Für die vorliegende Methode würde es von ausserordentlichem Vortheil sein, wenn jede Substanz mit Kupferoxyd vollkommen verbrannt werden könnte. Es schien mir der Mühe werth dies mit einem innigen Gemenge von 50 *cc* des feinsten Kupferoxydpulvers und möglichst fein



gepulverter brennbarer Substanz nochmals zu erproben. Als Untersuchungsobject wählte ich Hippursäure, weil sie ohne Sauerstoff im Vacuum eine dichte verkohlte Masse zurücklässt, die sich auch bei der stärksten Erhitzung nicht verflüchtigt. Unter mehr als 12 Analysen war nur eine ganz gelungene, während meistens bald grössere bald kleinere Kohlenstoffmengen fehlten — bei sehr häufig richtigem Werthe des Stickstoffes. Untersuchte man das Rohr nach der Verbrennung, so fanden sich bei den mit grösserem Kohlenstoffdeficit behafteten Analysen immer hier und da intensiv kupferrothe Flecke im Kupferoxyd. Hier war also dem Kupfer aller Sauerstoff entzogen worden, d. h. hatte eine zu bedeutende Menge von Hippursäure gelegen; man muss demnach zu Mischungen greifen, die mehr Sauerstoff abgeben: ich wählte die Mischung von G i n t l, welche aus circa 6 *cc* gepulvertem Kaliumbichromat und 12 *cc* Kupferoxyd besteht. Ich pulverisirte beide Substanzen fein und mischte sie, nahm zuweilen auch weniger oder gar kein Kupferoxyd und erhielt sehr gute Resultate. Der einzige Uebelstand des Kaliumbichromats besteht darin, dass es wegen des bei der Verbrennung sich bildenden Chromoxydes im glühenden Zustande eine theerartige, im kalten aber felsenharte Masse bildet, die fast unlöslich in allen Menstruis nur sehr schwer oder gar nicht aus dem Verbrennungsrohr zu entfernen ist. Schon L i e b i g hat diesen Uebelstand hervorgehoben, der zwingt, zu jeder Verbrennung ein neues Rohr zu nehmen. Um dem zu entgehen, fülle ich die Mischung der organischen Substanz und des Kaliumbichromats in ein des umgeworfenen Randes entbehrendes Reagensglas von circa 20 *cm* Länge und 12 *mm* lichtem Durchmesser, verschliesse dasselbe mit einem dichten Asbestpropf und umhülle es mit einem dünnen Platinblech, das ich unter und über dem Reagensglas, wie es bei einem Knallbonbon geschieht, zusammendrehe, wodurch das Platinblech sich ganz glatt anlegt, so dass die Patrone nun leicht in das Verbrennungsrohr eingeschoben werden kann, dessen blindes Ende sie ausfüllen soll. Das Platinblech hat den Zweck, zu verhindern, dass das Reagensglas an das Verbrennungsrohr anschmelze, oder dass beim Springen des Reagensglases das flüssige Chromat das Verbrennungsrohr beschmutze. Wenn man vorsichtig verfährt, lässt sich nach der Verbrennung die Patrone aus dem Verbrennungsrohr wieder entfernen.

Die Füllung des Reagircylinders mit der Mischung und die Herstellung der Mischung selbst verlangt noch eine speciellere Beschreibung.

Auf einen weissen Papierbogen lege ich ein ganz glattes, soeben wohl ausgeglühtes, hinreichend grosses Platinblech, das, wenn man es gegen das Licht hält, sich frei von kleinen Löchelchen erweist. Ich öffne dann den vor mir stehenden Exsiccator, unter dem ein kleiner Messcylinder, kurz vorher geglühtes, gepulvertes Kaliumbichromat und absolut trocknes, feines Kupferoxydpulver oder fein zerriebenes gekörntes Kupferoxyd sich befinden, messe die nothwendigen Quanta schnell ab, schütte sie auf das Platinblech und mische mit dem vorher geglühten Platinspatel. Darauf öffne ich den kleinen, auf demselben Tische befindlichen Quecksilberexsiccator, in dem sich das gewogene Glasröhrchen mit der Substanz befindet, giesse sie auf das Gemisch und mische abermals mit dem Platinspatel so vollkommen als möglich. Das entleerte Röhrchen wird sofort in den Exsiccator zurückgebracht, um später wieder gewogen zu werden, so dass die Gewichtsdifferenz die angewandte Substanz ergibt. Vorher hat man die Gasmasse, welche 0,1 *g* Substanz liefert, berechnet und nimmt annähernd so viel, dass das Eudiometer zu $^3/_4$ bis $^4/_5$ gefüllt wird. Indem ich nun das Platinblech, auf dem das Verbrennungsgemisch ist, zu einer Rinne biege und das eine Ende dieser Rinne zum conischen Rohre forme, führe ich die Spitze des so entstandenen Conus in die Oeffnung des langen Reagensglases und lasse bei schiefer Neigung der gebildeten Platintüte und leisem Anklopfen das Gemisch langsam in das Reagensglas einfliessen. Stets bleibt ein Hauch gelben Staubs auf dem Bleche zurück. Ich wische ihn mit Asbest, der von einer vorher geglühten silbernen Pincette gehalten wird, ab und werfe den Asbest dann auch in das Reagensglas oder ich spüle jenen Hauch mit fein zerstossenem, mit Salzsäure gewaschenem und geglühtem Glaspulver von dem Platinbleche ab. Je weniger hygroskopische Substanz, also je weniger Kupferoxyd die so hergestellte Patrone in sich hat, desto besser wird die Wasserstoffbestimmung. Das Kaliumbichromat ist viel weniger hygroskopisch als Kupferoxyd. Diese Bemerkung bezieht sich nicht auf gleiche Gewichte der Substanz, sondern auf solche Mengen, die Gleiches für die Verbrennung mit Rücksicht auf Sauerstoffabgabe leisten.

Einige Mal habe ich die Verbrennung auch so ausgeführt, dass ich das Gemisch auf ein zur Rinne geformtes Platinblech schüttete und dieses dann in das horizontal gehaltene Verbrennungsrohr einschob. Wenn dann aber das Gemisch mit dem Glase in keine Berührung kommen soll, muss man bei horizontaler Lage des Rohrs die ganze übrige Fül-



lung vornehmen, was sehr schwierig ausführbar ist, weil das Kupferoxyd sich nicht hinreichend dicht zusammenlagert, die gebräuchlichen oxydirten Kupfernetzspiralen aber für diese Methode im Vacuum sich als ungenügend erweisen, wovon wir uns experimentell überzeugten.

Ein anderer Uebelstand des Kaliumbichromats besteht darin, dass es an solchen Stellen, wo grössere Mengen brennbarer Substanz sich zufällig angehäuft haben, ganz in eine theerdicke, Chromoxyd enthaltende Masse übergeht und so unverbrannte Reste einschliesst. Man ist also auch bei der Anwendung des Kaliumbichromats nicht von der allersorgfältigsten Mischung der brennbaren Substanz mit dem fein gepulverten Salz entbunden.

Ein anderer Uebelstand, den wir a priori sehr fürchteten, erwies sich in praxi als kaum vorhanden. Das Kaliumbichromat entwickelt bekanntlich bereits bei Rothgluth freien Sauerstoff, während unsere Methode voraussetzt, dass keine anderen Gase als Kohlensäure und Stickstoff gebildet werden. Wir vermieden aber jenen befürchteten Uebelstand durchaus, indem wir bei sehr geringer Erwärmung, die noch keine Sauerstoffentwicklung bedingt, die Verbrennung vornehmen, nach Abschluss derselben das Verbrennungsrohr leer pumpen, dann den Hahn desselben schliessen und nun das Verbrennungsgemisch zuletzt nochmals und zwar stärker erhitzen. Der Sauerstoff, welcher sich jetzt entwickelt, kann aus dem hermetisch verschlossenen Verbrennungsrohr nicht entweichen und wird sofort von dem glühenden metallischen Kupfer absorbirt. Wenn dann das Verbrennungsgemisch nach Mässigung der Hitze sich wieder abgekühlt hat, und der Hahn des Rohres geöffnet wurde, erhielten wir gewöhnlich noch ein paar Kohlensäureblasen, zuweilen auch gar Nichts mehr, niemals Sauerstoff.

Was nun die weitere Füllung des Verbrennungsrohrs betrifft, so kommt auf das Reagensglas eine die Wärme schlecht leitende Schicht von 8—10 *cm* Länge, die ich entweder aus Asbest oder durch 2 bis 3 hinter- und aufeinander liegende Porzellanschiffchen herstelle, auf welche dann ein Asbestpropf gesetzt wird. Man stellt nun das Rohr aufrecht und giesst erst feinkörniges Kupferoxyd (35 *cm*) ein, darauf aus solchem feinkörnigem Kupferoxyd hergestelltes metallisches Kupfer (20 *cm*), setzt abermals einen Asbestpropf auf und auf diesen einen dicken Glasstab, der das Verbrennungsrohr so weit fast ganz ausfüllt, als es aus dem Ofen herausragt. Dies hat den Zweck, den Raum im Rohr zu verklei-

nern, damit sich schneller nach Beginn der Verbrennung ein höherer Gasdruck herstelle.

Die Bereitung des Kupferoxydes und Kupfers verlangt noch einige Bemerkungen.

Wie alle Chemiker wissen, ist es ganz ausserordentlich schwer, das Kupferoxyd absolut zu trocknen; nur das längere Glühen im Vacuum während der Verbrennung und nach derselben beim Evacuiren der entstandenen Gase treibt jede Spur von Feuchtigkeit aus. Wiederholt habe ich mich überzeugt, dass Kupferoxyd, welches auf die gebräuchliche Weise vor der Verbrennung sorgfältig getrocknet worden war, bei nachherigem Glühen im Vacuum noch 4—6 Milligramm Feuchtigkeit abgab. Bei unserem Verfahren wird nun eine sehr grosse Kupferoxydmenge benutzt, und diese obendrein noch fein gepulvert, also die Feuchtigkeit condensirende Oberfläche vergrössert, weshalb die Trocknung mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft ist. Wir verfuhren demnach so, dass wir das feingepulverte Kupferoxyd in einem gewöhnlichen Rohr im Verbrennungsofen glühten und einen sehr langsamen Sauerstoffstrom hindurchdrückten, nicht sogen. Dieser Sauerstoff war vor dem Eintritt in das Rohr erst durch eine lange mit schwefelsäuregetränktem Bimssteine, dann durch eine solche mit Phosphorsäureanhydrid gefüllte Röhre gestrichen und passirte nach dem Austritte aus dem Verbrennungsrohr eine vorher gewogene, mit Phosphorsäureanhydrid gefüllte Vorlage. Aus dieser trat der Sauerstoff durch Schwefelsäure in die Atmosphäre. Von Zeit zu Zeit wurde die Phosphorsäureanhydridvorlage gewogen, und die Durchleitung so lange fortgesetzt, bis das Gewicht constant blieb. Nach Erlangung einiger Uebung kann man später ohne die Wägungen beurtheilen, wann das Kupferoxyd als trocken angesehen werden darf.

Was nun das metallische Kupfer betrifft, welches hier nicht blos zur Reduction der Oxyde des Stickstoffs, sondern auch zur Elimination etwa aus dem chromsauren Salz frei gewordenen Sauerstoffs nöthig ist, so wissen die Chemiker, wie hartnäckig der Wasserstoff dem Metalle anhaftet. Wir haben demnach vor der Verbrennung durch starkes Glühen den Wasserstoff in Vacuo ausgetrieben und das Evacuiren des entwickelten Wasserstoffs so lange fortgesetzt, bis das Kupfer kein Gas mehr abgab. Es lässt sich dann für mehrere Analysen verwerthen, ohne auf's Neue reducirt worden zu sein. Spiralen von Kupferdraht[illegible] webe anzuwenden, war bei dieser Methode nicht genügend, da die[illegible]

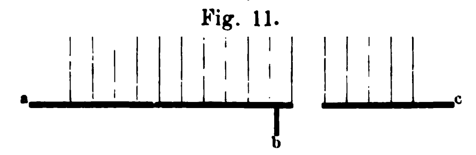
viel grössere Oberfläche des Kupferpulvers noch nicht einmal ganz ausreichte, um immer alles Stickoxyd zu Stickstoff völlig zu reduciren.

Die Trocknung des leeren Verbrennungsrohres selbst geschah in der Weise, dass es, nachdem es sorgfältigst gereinigt, erst mit Wasser, dann mit Alkohohl und endlich mit absolutem Aether ausgespült wurde. Hängt man ein solches Rohr dann 1 Fuss über einem schwach brennenden Verbrennungsofen auf, und führt ein langes dünnes trocknes Glasrohr bis auf den Grund, um einen langsamen ganz trocknen Luftstrom hindurchzutreiben, so ist die Trocknung schnell erreicht. Man verschliesst es darauf mit der gläsernen aufgeschliffenen Kappe, verbindet das Rohr der Kappe mit einem mit Chlorcalcium oder Phosphorsäureanhydrid gefüllten Rohre und öffnet den Hahn, sodass das Rohr bei Temperaturschwankungen respiriren kann. Im Grunde der Kappe befindet sich ein Pfropf von frisch ausgeglühtem, nicht staubendem Asbest, der den Zweck hat zu verhindern, dass bei der Evacuation Kupferstaub fortgeführt wird und in die Apparate gelangt, welche zur Absorption des Wassers bestimmt sind.

Specielle Beschreibung des Apparates.

Der Verbrennungsofen (siehe die Tafel IV. *) besteht aus einem grösseren Verbrennungsofen von 68 *cm* Länge und einem kleineren von 24 *cm* Länge, von solcher Einrichtung, dass beide Oefen in e i n e n continuirlichen Ofen dadurch verwandelt werden können, dass man den kleineren unmittelbar an den grösseren bis zur Berührung heranschiebt. Um dies zu ermöglichen hat der kleinere Ofen (s. die schematische Abbildung des Brennersystemes, Fig. 11) nur e i n offenes Rohrende (c) für den das Gas zuführenden Gummischlauch,

Fig. 11.



während bei dem grösseren Ofen das Gas dem Hauptrohre bei a und

*) Die Zeichnung für Taf. IV wurde nach einer Photographie gemacht und diejenige Ansicht gewählt, bei der man möglichst viele Theile des complicirten Apparates übersehen konnte. — Wegen der perspectivischen Verkürzung deckt der eine Schenkel des U-rohres c theilweise den anderen, so dass man nicht zwischen den beiden Schenkeln hindurchsehen kann. — Hahn 5 ist nur theilweise sichtbar.

dann durch das seitlich angebrachte kurze Rohr b zugeleitet wird. Ueber den Brennern jedes Ofens befindet sich eine Eisenrinne, welche so tief ist, dass das gläserne Verbrennungsrohr ganz in ihr aufgenommen wird. Die Eisenrinnen wurden immer sorgfältig mit Asbest gefüttert. Ein Springen der werthvollen Rohre hat selbst bei der lebhaftesten Rothgluth niemals stattgefunden. Meine Röhren, die ich von Dr. Geissler bezog, waren von sehr schwer schmelzbarem Glase (böhmische), hatten einen lichten Durchmesser von circa 1,5 *cm* und eine Länge von circa 120 *cm*. Dieses Verbrennungsrohr hat ein blindes Ende, welches immer auf der Rinne des kleineren Ofens ruht in einer Länge von circa 20 *cm*. Das offene Ende des Verbrennungsrohres ragt circa 20 *cm* aus dem grösseren Ofen heraus (siehe Tafel IV) und trägt hier eine gläserne durch Schliff luftdicht schliessende Kappe, die aufsitzt wie ein Fingerhut auf dem Finger. Diese Kappe verlängert sich durch Vermittlung einer Verjüngung in ein mit einem Hahne (1) versehenes Glasrohr α. Dieses Rohr α passt sich durch Schliff s_2 dem Rohr β an; das Rohr β biegt sich bei a in einem rechten Winkel vertical aufwärts und bei b abermals in einem rechten Winkel horizontal, so aber, dass die Ebene, in der der Winkel a liegt, senkrecht auf der Ebene des Winkels b steht. Bei σ_3 ist abermals ein Schliff. Der Grund dieser Biegungen wird später erörtert. Bei s_3 schliesst sich das Rohr durch Schliff an das U-förmige Chlorcalciumrohr c an. Auf den beiden Schenkeln des Chlorcalciumrohres sitzen zwei Stopfen d, welche durchbohrte Hähne darstellen, sodass sie bei der einen Stellung dem Gase einen Durchgang durch das Chlorcalcium gestatten, in der andern Stellung das Innere des Chlorcalciumapparates vollkommen hermetisch abschliessen. Bei s_4 verbindet sich der Chlorcalciumapparat durch einen Schliff mit dem Schwefelsäureventile e. Dieses ist ein cylindrisches Fläschchen von 16 *cm* Länge und 2 *cm* Durchmesser, welches oben durch einen eingeschliffenen Stopfen verschlossen ist. Dieser Stopfen ist hohl und verlängert sich in eine Glasröhre, welche in der Axe des Fläschchens herabsteigt und 1 *cm* über dem Grund des Fläschchens endigt, also in die Schwefelsäure auf dem Grunde desselben so eintaucht, dass die Mündung des Glasröhrchens etwa 5 *mm* unter der Oberfläche der Schwefelsäure liegt. An einer bestimmten Stelle besitzt der Stopfen ein rundes Loch, welches bei einer bestimmten Stellung des Stopfens eine Communication zwischen dem Innern des Stopfens und dem Glasrohre, welches das Gas vom Chlorcalciumapparat durch s_4 leitet, herstellt. Das Gas muss dann bei dieser

bestimmten Stellung des Stopfens durch die Schwefelsäure streichen und verlässt das Fläschchen durch das Seitenrohr g, welches bei keiner Stellung des Stopfens abgeschlossen werden kann. Damit die zuweilen sich bildenden Schaumblasen der Schwefelsäure nicht in das Rohr g und weiter getrieben werden können, besitzt das centrale Röhrchen des cylindrischen Fläschchens in der Mitte seiner Länge eine kugelförmige Erweiterung, welches das Innere des Cylinders fast ganz ausfüllt. Sobald die Blasen bis hierher aufgestiegen sind, zerspringen sie. Diese Anordnung leistete vorzügliche Dienste und versagt nur, wenn die Schwefelsäure bereits viel Wasser absorbirt hat, wo sie sehr geneigt ist, wie Seifenlauge zu schäumen. Nimmt man immer reine concentrirte Schwefelsäure, so wird man durch das Schäumen niemals, Dank jener Kugelvorrichtung, belästigt.

Dieses Schwefelsäureventil leistet dem Gasstrom einen nur geringen Widerstand. Sobald man aber evacuirt, kommt endlich eine Grenze der Verdünnung der Luft, sodass die jenseits des Ventils befindliche den Widerstand nicht mehr zu überwinden vermag. Um also diesen Widerstand jetzt beseitigen zu können, habe ich an dem Stopfen des Schwefelsäureventiles noch eine Bohrung anbringen, d. h. ihn von einem gläsernen Kanal so durchbohrt werden lassen, dass bei einer anderen bestimmten Stellung des Stopfens das Gas den Stopfen direct durchstreicht und in das cylindrische Fläschchen gelangt, ohne durch die Schwefelsäure gegangen zu sein.

Der soeben beschriebene Wasserabsorptionsapparat erwies sich als durchaus genügend. Wenn er frisch mit Sorgfalt hergerichtet ist, hat nach dem Abschluss der Verbrennung und Evacuation das Chlorcalciumrohr fast alles Wasser aufgenommen, sodass die Gewichtszunahme des Schwefelsäureventiles höchstens 1 bis 2 *mg* beträgt, zuweilen auch Null ist. Man kann die Vorrichtung mehrmals hintereinander benutzen, ohne sie zu erneuern. Sobald aber die Gewichtszunahme des Schwefelsäureventiles nach dem Versuch 2 bis 4 *mg* beträgt, muss man das Chlorcalcium erneuern. Die Schwefelsäure nimmt man zweckmässig zu jedem Versuche frisch. Das Gewicht des gefüllten Chlorcalciumapparates betrug im Durchschnitt circa 50 *g*, das des Schwefelsäureventiles annähernd ebenso viel.

Bei g schliesst sich nun durch Schliff ein zweites ganz gleich beschaffenes Schwefelsäureventil (l) an, welches den Zweck hat, Feuchtig-

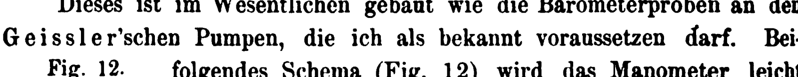
keit, die etwa aus dem Quecksilber des Vacuums oder den anderen Räumen kommt, von den soeben beschriebenen Apparaten abzuhalten, die zur Bestimmung des Wassers dienen. Das Rohr i des Schwefelsäureventiles (l) ist in einem Winkel gebogen, sodass das Röhrensystem hier abermals seine Richtung ändert. Die Ebene des Winkels dieser Biegung liegt annähernd horizontal.

Bei s_5 schliesst sich durch Schliff das Schwefelsäureventil an ein starkes Rohr, welches bei 3 einen Hahn hat und noch einen bei 4, der dicht an dem Vacuum der Pumpe sitzt, den Uebergang zu diesem beherrschend.*) Dieses Rohr u hat nun einen Seitenarm (n), der durch den Hahn 5 abschliessbar ist.

Dieses Rohr u trägt ausserdem die Barometerprobe, die ich indessen zu dem vorliegenden Zwecke so abgeändert habe, dass sie richtiger als Luftmanometer bezeichnet wird. Wie ich sogleich hier hervorhebe, muss die Verbrennung so geleitet werden, dass die unverbrannten flüchtigen Sublimationsprodructe mit nicht allzu grosser Geschwindigkeit über das glühende Kupferoxyd hinwegziehen. Hierbei ist es ziemlich gleichgültig, ob diese Sublimationsproducte in mehr oder in weniger verdünntem Zustande sich befinden. Verbrennt man also, während in dem Verbrennungsapparat ein nur sehr geringer Druck ist, so dauert die Verbrennung sehr lange, weil die Gasmassen, welche sich über das glühende Kupfer bewegen, so sehr verdünnt sind, dass selbst ein grösseres Volum eigentlich nur Spuren von Substanz enthält. Bei plötzlichen Steigerungen der Oxydation, die nicht immer mit absoluter Sicherheit zu vermeiden sind, strömt dann die neu entstandene grössere Gasmenge mit zu grosser Geschwindigkeit über das glühende Kupferoxyd und Kupfer. Es gehen so leicht Sublimationsproducte unverbrannt über und das Stickoxyd wird nicht vollständig reducirt. Es ist also mit einem Worte wünschenswerth, dafür zu sorgen, dass in dem Verbrennungsapparat möglichst schnell ein höherer Gasdruck sich ausbilde. Es ist aber nicht wünschenswerth, dass dieser einen Atmosphärendruck erreiche. Der Grund ist folgender.

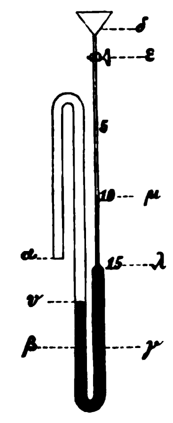
*) Das Rohr u mündet von hinten in das zum Vacuum führende, den Hahn 12 tragende Rohr; der Hahn 4 befindet sich gerade vor dieser Einmündungsstelle. (Auf der Tafel lässt sich dies nicht deutlich erkennen).

Wer das erste Mal meinen Apparat mit der so grossen Zahl von Schliffen und Hähnen sieht, sollte es für unmöglich halten, dass er absolut hermetisch schliesst. Dank der vorzüglichen Arbeit der Geissler'schen Werkstätte ist dem aber doch so, so sehr so, dass bei den zahlreichen Analysen, welche wir in dem letzten Jahre mit diesem Apparate gemacht haben, ein Eindringen von Luft niemals, sage niemals vorgekommen ist. Es versteht sich aber von selbst, dass der Apparat mit Sorgfalt zusammengesetzt sein muss, was man daran erkennt, dass alle Schliffe spiegelblank, also nicht matt aussehen. Dann kommt aber noch eine Bedingung, und um diese handelt es sich hier. Der absolute Schluss hat einen sehr wesentlichen Grund darin, dass der Apparat evacuirt sei. Der Luftdruck presst alle Schliffe mit grosser Gewalt in einander und macht sie dicht. Zwei Schliffe eines evacuirten Apparates, die man nur mit Anwendung bedeutenden Zuges auseinander bringen kann, lösen sich mit Leichtigkeit, wenn man vorher Luft in den Apparat eingeführt hat. Deshalb lasse ich während der Verbrennung den Druck im Apparate möglichst schnell auf 50 *cm* Quecksilber steigen, nicht aber über mehr als 60 bis 65 *cm* zunehmen. Ich habe eine Vorrichtung ersonnen, vermöge deren der Apparat selbst den Gasdruck im Innern regulirt. Einen Theil dieser Vorrichtung bildet das Luftmanometer.



Dieses ist im Wesentlichen gebaut wie die Barometerproben an den Geissler'schen Pumpen, die ich als bekannt voraussetzen darf. Beifolgendes Schema (Fig. 12) wird das Manometer leicht verständlich machen. Das gewundene Glasrohr communicirt bei α durch einen Schliff mit dem Rohr u (siehe Taf. IV) der Pumpe. Das andere Ende des Manometers endet in einem kleinen Trichter δ und kann durch einen bei ε angebrachten Glashahn hermetisch abgeschlossen werden (siehe Fig. 12). Von ε bis λ ist das Rohr viel enger als in den übrigen Theilen, wie das im Schema angedeutet ist. Von ε nach λ und γ ist das Rohr mit Millimeterscala versehen. — Quecksilber befindet sich im U-förmigen Theile $\beta\gamma$ wie gewöhnlich.

Fig. 12.



Um nun das Manometer ein für allemal für den Gebrauch herzurichten, öffne ich den Hahn ε, lasse Luft durch Hahn 12 (siehe Taf. IV) in das Vacuum der Pumpe, während Hahn 4 offen, 3, 5 geschlossen sind. Darauf hebe ich die untere Quecksilberkugel der Pumpe, nachdem der oberste Hahn der

Pumpe geschlossen wurde; erzeuge also eine Verdichtung der Luft, welche das Quecksilber im Schenkel $s\gamma$ bis zur Zahl 10 treibt, welche sich bei μ befindet (siehe Fig. 12). Der ganze engere Theil ($s\lambda$) des Rohres hat nämlich eine Länge von 15 *cm*. Diese 10 *cm* lange Luftsäule $s\mu$ steht nun unter Atmosphärendruck, weil Hahn s offen ist. Der Druck ist also = 76 *cm*.

Auf die kleinen Abweichungen von einem Tage zum anderen kommt es hier nicht an. Während nun das Quecksilber bis μ reicht, steht es im anderen Schenkel etwa 8 *cm* tiefer bei v. Daraus folgt, dass in der Pumpe jetzt ein Druck herrscht, welcher ist $= 76 + 8 = 84$ *cm*. Nachdem dies festgestellt wurde, schloss ich bei unverändertem Stande der beiden Quecksilbersäulen des Manometers (in dem also die Oberfläche der einen bei μ, die der anderen bei v stand) den Hahn bei s und schüttete zum absolut sicheren Verschluss Quecksilber in das Trichterchen δ.

Nehmen wir nun an, dass in Folge einer Luftverdünnung im Apparate die Oberfläche der Quecksilbersäule von μ nach λ sänke, so hätte sich die Länge der Luftsäule ohne Veränderung ihres Querschnittes von 10 auf 15 *cm* ausgedehnt, also im Verhältniss von 2 zu 3; im umgekehrten also den Druck vermindert. Der verminderte Druck verhält sich also zu 76 *cm*, wie 2 zu 3, d. h. beträgt nun 47,3 *cm*. Um hieraus den Druck zu finden, der in den Räumen der Pumpe herrscht, hat man zu bedenken, dass während die Quecksilbersäule im engen Schenkel sich von μ nach λ, also um 5 *cm* senkte, sie im rechten Schenkel um 0,5 *cm* stieg. Es steht also die eine Quecksilbersäule um 2,5 *cm* höher als die andere.

Demnach ist der Druck im Innern der Pumpe:

$$47{,}3 + 2{,}5 = 49{,}8.$$

Es handelt sich nun darum, eine Bedingung herzustellen, derzufolge der Druck, der im Beginne der Verbrennung im Apparat bis zu diesem Werthe von circa 49,8 *cm* gestiegen ist, nur bis 60 *cm* und nicht wesentlich höher steigt.

Dies erreichte ich durch folgende Einrichtung. Nachdem die Räume der Pumpe evacuirt sind, kurbelt man langsam die bewegliche grosse Glaskugel empor, bis das Quecksilber die Leere der obern Kugel (das grosse Vacuum) fast vollständig erfüllt hat und mit seiner Oberfläche im oberen Hals derselben etwa 2—4 *cm* unter dem Eingang in den geöffneten grossen Hahn 4 steht. Nunmehr legt man, wie es auf der Tafel zu sehen ist, eine Klemme an den Gummischlauch, der die bei-

den Kugeln der Pumpe mit einander verbindet*). Darauf setzt man durch sehr langsame Umdrehung des oberen Hahnes (12) der Pumpe das Vacuum mit der äusseren Atmosphäre in Verbindung, was am einfachsten dadurch geschieht, dass das Rohr *o* nicht unter die Oberfläche des Quecksilbers in der Wanne W taucht. Man lässt nun die Luft sehr langsam in das Vacuum einströmen, bis das Luftmanometer nach obigen Vorausetzungen 50 *cm* Druck im Innern der Pumpe anzeigt, d. i. bis die Quecksilbersäule bis λ (s. obige schematische Figur S. 306) emporgestiegen ist. Bei dem relativen Stand der beiden communicirenden Quecksilberkugeln würde dieser bedeutende Luftdruck das Quecksilber aus dem Vacuum treiben. Dieses kann aber nicht entweichen, weil wir an den Gummischlauch vorher die Klemme k angelegt haben. Nachdem der obere Hahn der Pumpe wieder vollkommen geschlossen, öffnen wir jetzt die Klemme am Schlauche. Es entleert sich sofort ein sehr grosser Theil des Quecksilbers aus der oberen in die untere Kugel und das Manometer sinkt natürlich entsprechend dem sich herstellenden viel kleineren Druck. Darauf kurbeln wir langsam die untere Kugel weiter empor, bis die Oberfläche des Quecksilbers in der oberen Kugel wieder denselben Stand wie vorher hat, so dass dann auch das Luftmanometer wieder denselben Druck anzeigt. Wir merken uns nun genau, wie hoch die untere Kugel, resp. der diese Kugel tragende Kasten steht oder fixiren denselben ein für allemal. Denn diese Lage der Kugel ist von grosser Wichtigkeit für alle späteren Versuche, vorausgesezt, dass immer annähernd gleichviel Quecksilber in der Pumpe ist. Es ist leicht einzusehen, dass, wenn der Druck einer Quecksilbersäule, deren Höhe gleich ist dem verticalen Abstande der Quecksilberniveaus in den beiden Kugeln der Pumpe, abgezogen wird vom Atmosphärendruck die Differenz gleich dem Druck des Gases in der Pumpe ist. Mit anderen Worten: das jetzt in seiner freien Bewegung nicht gehemmte Quecksilber ist im Gleichgewicht bei der bestimmten Lage der unteren Kugel, sobald im Vacuum der bestimmte Druck von 50 *cm* Quecksilber existirt.

Denken wir uns, das Quecksilber habe in einem gegebenen Augenblicke während einer Verbrennung genau diese Lage, sobald durch die

---

*) Diese von mir angegebenen Klemmen zeichnen sich aus durch die grosse Geschwindigkeit, mit der sie angelegt und entfernt werden können, und durch die Zuverlässigkeit, mit welcher sie schliessen. Eine genaue Beschreibung findet sich im Archiv f. Physiologie **6**, 72.

Anhäufung der Verbrennungsgase der Druck bis 50 *cm* gestiegen ist. Da er continuirlich wächst, so drückt er nun einen Theil des Quecksilbers aus der oberen in die untere Kugel. Bei allen Verbrennungen stieg nun an meiner Pumpe bis zum Ende der Operation der Druck nie höher als circa 60 *cm*, d. h. das Verfahren bewährte sich vorzüglich.

Wie bewirkt man nun, dass im gegebenen Augenblick, wo der Druck = 50 *cm* ist, das Quecklilber die vorher vorausgesetzte Lage hat? Einfach: indem man schon vor der Verbrennung das Quecksilber in diese Lage zwingt. Dies geschieht folgendermaassen:

Der Kasten, welcher die bewegliche Kugel trägt und selbst durch das Räderwerk von der Kurbel aus in Bewegung gesetzt werden kann, ist bei uns also ein für allemal fixirt. In dem Boden des Kastens, auf dem die Glaskugel ruht, ist ein Schlitz, so dass man diese mit dem daran hängenden Gummischlauche leicht herausnehmen und auch wieder hineinhängen kann. Ich nehme sie also vor dem Versuche nach Zusammenstellung des ganzen Apparates heraus und pumpe aus freier Hand, ohne also das Räderwerk zu gebrauchen, die Pumpe vollkommen leer. Dann hebe ich die bewegliche Kugel gerade so hoch, dass die Oberfläche des Quecksilbers in der oberen Kugel genau so wie vorher steht, 2—4 *cm* unterhalb des Hahnes 4. Jetzt klemmt man den Gummischlauch mit einer Klemme zu und hebt dann die untere Flasche zu ihrer vorgezeichneten Höhe in den fixirten Kasten. Da der verticale Abstand der Quecksilberoberflächen in der oberen und unteren Kugel bei weitem kleiner als 76 *cm* ist und in der Pumpe ein Vacuum, so würde das Quecksilber auf der Stelle aus der unteren Kugel weiter in die obere und die angrenzenden leeren Räume steigen, wenn die Klemme am Schlauche dies nicht verhinderte. Da es nun vorkommen könnte, dass diese Klemme plötzlich zerbräche, was mindestens das Misslingen des Versuches zur Folge hätte, habe ich der Sicherheit halber immer zwei meiner Vogelschnabelklemmen neben einander anlegen lassen.

Sobald also während der Verbrennung der Druck im Innern so weit gestiegen ist, dass man Grund zu der Annahme hat, es werde nunmehr das Quecksilber durch diesen Druck im Gleichgewicht gehalten, so schliesst man den Hahn 4 und entfernt die Klemmen von dem Schlauche.

Hatte man nun die Klemmen, was immer zu rathen ist, ein wenig zu früh abgenommen, so steigt das Quecksilber in dem oberen Halse

der Pumpe 1—2 *cm* empor. Darauf öffnet man langsam und vorsichtig den Hahn 4 ein wenig und gibt scharf Acht, ob am Schwefelsäureventil ein Rücksteigen der Schwefelsäure gesehen wird, worauf man wieder 4 schliesst; dies wiederholt man so lange, bis beim Oeffnen von 4 der Gasstrom keine Veränderung mehr erfährt oder gar ein wenig beschleunigt wird, wo sich dann das Quecksilber im Hals der Pumpe allmählich senkt. Sollte einmal beim Oeffnen von Hahn 4 etwas Quecksilber in den Hahn und das dahinterliegende Rohr gelangen, so schadet das nichts. Denn absichtlich stehen beide etwas schief, so dass der geringe Nachdruck des Gases genügt das Quecksilber wieder in die Pumpe zu treiben. Sobald der gedachte Augenblick überwunden, regulirt sich das Andere von selbst. Die ganze bei der Beschreibung umständlich erscheinende Manipulation macht sich praktisch so leicht, dass sie mir nie misslungen ist.

Was nun die Seitenleitung betrifft, so zweigt sich dieselbe, wie aus der Tafel ersichtlich, einmal vom Rohr β ab senkrecht nach aufwärts, trägt den Hahn 6 und verbindet sich durch Schliff mit einem kurzen, den Hahn 7 tragenden Glasrohr, über welches ein dickwandiger Gummischlauch luftdicht festgebunden ist. Dieser Gummischlauch ist mit dem anderen Ende ebenso auf das rechtwinkelig gebogene Glasrohr o gebunden, welches durch den Schliff p mit dem grossen Trockenapparat q communicirt. Dieser Apparat besteht aus zwei verticalen Glascylindern von 14 *cm* Länge und 2,5 *cm* Durchmesser. Ihre obere Oeffnung ist durch je einen eingeschliffenen Stopfen hermetisch verschliessbar. Nach unten verengen sich beide Cylinder erst sehr stark, und erweitern sich dann zu einer Kugel von circa 4 *cm* Durchmesser. Die beiden Cylinder communiciren unter einander durch das Zwischenrohr t und die Gase erhalten den Zutritt durch die Rohre r_1 und r_2. Gefüllt sind die grossen Cylinder mit Bimssteinstücken, die mit reiner Schwefelsäure getränkt sind. Die unteren Kugeln werden ebenfalls etwa zur Hälfte mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt. Damit die Gase gezwungen seien durch den ganzen mit Bimsstein erfüllten Raum zu streichen, setzt sich das Rohr r_1, die Wand des Cylinders durchbohrend, in dessen Inneren bis zur unteren Verjüngung fort, um hier frei zu enden. Ganz ebenso verhält sich das Rohr t mit Rücksicht auf den im Bilde links abgebildeten Cylinder. Vermöge dieser Einrichtung kommt das Gas von r_1, steigt in dem Binnenrohr des rechts abgebildeten Cylinders q nach abwärts, dann aufwärts durch den Bimsstein in demselben Cylinder, geht durch t nach dem

Binnenrohre des linken Cylinders q, aufwärts durch diesen und verlässt den Trockenapparat durch r_2. Wie die Figur zeigt, ist dieser durch die Hähne 8 und 9 von den anderen Räumen abschliessbar. Das Rohr r_2 setzt sich nun durch einen dickwandigen Gummischlauch und Schliffe principiell ebenso mit dem Rohre u in Verbindung wie r_1 mit β. Den Hähnen 6 und 7 entsprechen links die Hähne 5 und 10, zwischen denen ein Schliff ist. Dieser Theil des Apparates ist auf der Zeichnung nicht sehr deutlich. Hahn 10 hat auf der Tafel keine Zahl und ist nur theilweise sichtbar zwischen n und 5.

Zwischen Hahn 8 und p zweigt sich nach abwärts noch ein Rohr ab, das den Hahn 11 trägt und mit einem Gummischlauche in Verbindung steht, der selbst wieder mit einem System von Trockenapparaten communicirt. Dieses besteht aus drei Gefässen, die mit Chlorcalcium, Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid gefüllt sind. Diese 3 Gefässe dienen dazu, Luft zu trocknen, welche gewissen Räumen der Pumpe durch Hahn 11 zugeführt werden kann. Die atmosphärische Luft geht dann erst durch Chlorcalcium, hierauf durch Schwefelsäure und endlich durch Phosphorsäureanhydrid.

Alles Andere wird ohne weitere Beschreibung verständlich sein. Wie man aus der Tafel ersieht, befindet sich links neben der Pumpe eine kräftige Console an der Wand, auf welcher die mit Quecksilber gefüllte Bunsen'sche Wanne steht. Das 1 Meter lange, mit Quecksilber gefüllte Eudiometer liegt so schief, dass kein Vacuum in ihm entstanden ist. Das schwere Eudiometer ist mit Hülfe eines Riemens auf der Rinne festgeschnallt, die ihm als stützende Unterlage dient. Damit das dünne Glasrohr, welches aus der Pumpe die Gase in das Eudiometer überführen soll, dies ganz sicher thue und auch nicht so leicht dem Zerbrechen ausgesetzt sei, habe ich einen steifen Gummischlauch von circa 6 *cm* Länge auf das aufwärts gekrümmte Ende dieses gaszuleitenden Glasrohres gebunden; der Gummischlauch lässt sich leicht, nachdem er ganz wie das Glasrohr mit Quecksilber gefüllt, in das Eudiometer einführen.

Es wird nunmehr zweckmässig sein, einige Worte zur Rechtfertigung gewisser Anordnungen dieses Apparates zu sagen.

Ich habe mich überzeugt, dass die dickwandigen weissen Gummischläuche, welche in neuerer Zeit in den Handel kommen, so vollkommen undurchdringlich gegen Gase sind und so gut auf Glasrohre aufgebunden werden können, dass man sicherere und bequemere hermetische, beweg-

liche Communication nicht wünschen kann. Auch werden die Lumina dieser Schläuche wegen der Dickwandigkeit derselben nicht zusammengedrückt, resp. unwegsam gemacht, nachdem sie evacuirt worden sind. Weshalb also habe ich keinen grösseren Gebrauch von diesen Gummiröhren gemacht? Die Sache ist folgende.

Ich hatte früher oft gesehen, dass ein Gummischlauch, der hermetisch abgeschlossen und in dem Kohlensäure stagnirte, nach ungefähr 24 Stunden total platt, comprimirt war, weil die Kohlensäure sich entfernt hatte, ohne dass ein anderes Gas an deren Stelle getreten war. — Ich stellte also ein Eudiometer mit Kohlensäure auf, und führte ein Stück der dickwandigen weissen Gummischläuche ein, das vorher auf das Sorgfältigste mit verdünnter Salpetersäure und Wasser gewaschen worden war. Mit Hülfe eines Drahtes wurde der Gummischlauch über dem Quecksilber erhalten, so dass man bequem den Stand desselben ablesen konnte. Ich war nicht wenig erstaunt, als ich sah, mit welcher Energie der Schlauch die Kohlensäure absorbirte. Ein Centimeter nach dem andern schwand; allmählich wurde die Absorption schwächer, dauerte aber abnehmend mehrere Tage. Ich sott darauf solchen Schlauch in Stearinsäure von 80—90° C. während einiger Stunden. Die Säure zerfrass den Schlauch bis auf bedeutende Tiefe und trotzdem absorbirte dieser gesottene Schlauch, in den mit Kohlensäure gefüllten Eudiometer gebracht, dieses Gas — zwar weniger energisch, aber immer noch ganz unzweifelhaft. Es ist nun trotzdem möglich, dass unter gewissen Voraussetzungen diese sonst so vorzüglichen Schläuche an meinem Apparate verwandt werden können. Das setzte aber erst eine besondere Untersuchung voraus und aus diesem Grunde, und um die Unsicherheiten nicht noch weiter zu steigern, gebrauchte ich nur Glas zur Leitung der Gase überall da, wo man es mit zu messenden Kohlensäurequantitäten zu thun hat.

Wenn man aber zwischen die absolut feststehende gläserne Pumpe und das schwere gläserne Verbrennungsrohr eine so grosse Zahl zum Theil ziemlich zarter und spröder Glasapparate einschalten will, wird man finden, dass dies nur unter bestimmten Bedingungen möglich ist, wobei man nicht vergessen darf, dass das freie Ende des Verbrennungsrohrs, welches sich mit dem gläsernen Systeme der Zwischenvorrichtungen in Verbindung setzt, sogleich, wenn die Flammen des Ofens angesteckt werden, sehr grosse Verschiebungen und zwar nach aufwärts erleidet, die wesentlich ihren Grund in der Temperaturdifferenz zwischen den

der Hitze näheren und ferneren Theilen des Verbrennungsrohres haben. Das Verbrennungsrohr ist mit einem Worte während der Verbrennung in fortwährender Bewegung und folglich auch alle Apparate, die durch Schliffe mit dem Verbrennungsrohr in Verbindung stehen.

Um diese Beweglichkeit zu ermöglichen, habe ich dem Systeme eine solche Einrichtung gegeben, dass drei nahezu auf einander senkrechte Axen existiren, um welche das Rohr β rotiren kann, welches mit dem Verbrennungsrohr durch Schliff in Verbindung steht. In Folge dessen kommt diesem Theile eine fast freie Beweglichkeit zu.

Diese Gesichtspunkte werden die an meinem Apparate beschriebenen wiederholten Aenderungen in der Richtung der Axe der Schliffe motiviren.

Hieraus folgt denn auch, welches die richtige Art ist, den Apparat zusammenzusetzen oder auseinander zu nehmen.

Die Höhe des Tisches, auf welchem der Verbrennungsofen steht, ist durch die Höhe der Beine desselben, resp. untergeschobener, massiver Klötze leicht zu reguliren und dies braucht überhaupt nur einmal zu geschehen, da kleinere Differenzen durch die Beweglichkeit des Apparates sich ausgleichen.

Soll also der Apparat zusammengesetzt werden, so legt man das beschickte Verbrennungsrohr in den Ofen, so dass seine Richtung annähernd richtig ist, also eine Correction der Lage nur durch Verschiebung des Rohres in der Richtung seiner Axe vorwärts und rückwärts geschieht. Nun steckt man zuerst das Schwefelsäureventil (l) an die Pumpe, dann an dieses die beiden, bereits in einander gesteckten Wasserbestimmungsapparate, d. h. das Schwefelsäureventil e und das Chlorcalciumrohr c. Nachdem dann Winkel b mit dem gebogenen T-rohr β zusammengefügt, setzt man diese bei s_3 an und stützt Rohr β durch einen horizontalen, mit Gummirohr bekleideten, an einem Stativchen befestigten Metallstab, wie es die Tafel zeigt. Nun gibt man dem Rohre β, indem man nach dem Verbrennungsrohre visirt, eine solche Lage, dass durch einfaches Vorwärtsschieben der Schliff des Verbrennungsrohrs in den Schliff des Rohrs β vollkommen hermetisch aufgenommen wird, so dass bei einer geringen, mit der Hand bewirkten Rotation des Verbrennungsrohres um seine Axe die Schliffflächen absolut spiegeln, was das Zeichen des guten Verschlusses ist. Oft erscheint es auch von Nutzen, den Verbrennungsofen vor der Anfügung des Verbrennungsrohres ein wenig zu verschieben,

bis dasselbe die richtige Lage hat. Also das Verbrennungsrohr wird zuletzt bei Schliff s_2 angefügt.

(Ebenso wird die Vorrichtung an dieser Stelle geöffnet, wenn die Apparate wieder auseinander genommen werden. Man fasst mit der linken Hand β, mit der rechten Hand das Verbrennungsrohr, rotirt dasselbe um seine Axe hin und her und übt dabei einen schwachen Zug, der dann das Rohr tiefer in den Ofen schiebt.)

Die grosse Trockenvorrichtung bleibt ein für allemal mit der Pumpe und ihren Stützen in Verbindung, so dass nur die beiden Schliffe zwischen Hahn 7 und 6 zusammenzufügen sind, um den ganzen Apparat geordnet zu haben.

Nunmehr beginnt das Geschäft des Evacuirens. Das geschieht in der Art, dass alle Hähne geöffnet werden mit Ausnahme des einen Hahnes d, welcher der Luft von b aus den Zutritt zum Chlorcalciumrohr ermöglicht. Die Hähne der beiden Schwefelsäureventile stehen so, dass die Luft durch die Schwefelsäure streichen muss. Nun beginnt man in gewöhnlicher Weise den ganzen Apparat leer zu pumpen, was, wenn Alles in Ordnung, in 10 Minuten vollendet sein kann. Leer pumpen nenne ich aber, wenn auch nicht ein stecknadelkopfgrosses Gasbläschen mehr zu erhalten ist. Sollte der grosse Schwefelsäureapparat q gerade unmittelbar vorher frisch gefüllt worden sein, der für viele Versuche ausreicht, so dauert es lange, bis selbst im Vacuum alle absorbirte Luft aus dem Bimsstein und der Schwefelsäure entwichen ist. Darum lasse ich diesen Apparat immer an der Pumpe und immer im evacuirten Zustande bleiben, natürlich ausser wenn er gebraucht wird zur Evacuation von Gasen. Bei dieser Art zu pumpen sieht man, dass, falls Feuchtigkeit aus dem Verbrennungsrohre kommt, diese nicht mit dem Wasserbestimmungsapparate in Contact geräth, sondern in den grossen Trockenapparat q geführt wird. Sollte dieser nicht die letzte Spur absorbiren, sondern diese nach dem grossen Vacuum der Pumpe gelangen, so hindert abermals das Schwefelsäureventil 1 eine Beeinflussung der Apparate e und c, welche nur das durch die Verbrennung gebildete Wasser aufnehmen sollen.

Sobald der Apparat absolut leer ist und nach einigem Stehen absolut leer bleibt, zündet man die Flammen erst klein unter dem Kupfer, dann unter dem Kupferoxyd an. Der kleine Ofen ist abgeschoben und bleibt ohne Flamme. Das Verbrennungsrohr trägt zwischen ihm und dem grossen einen Reflector, so dass der Theil des Rohres, der die

Verbrennungsmischung trägt, und im kleinen Ofen liegt, absolut kalt bleibt. Man erhitzt nun 1 — 2 Stunden erst schwach, dann stärker das Rohr, treibt so die letzten Reste von Feuchtigkeit aus, verbrennt etwaige Verunreinigungen und pumpt deshalb abermals absolut leer.

Dieses Verfahren legt uns eine Vorsichtsmaassregel auf, die ich nicht mit Stillschweigen übergehen will. Man sieht, dass keine Spur der zu verbrennenden Substanz mit dem Kupferoxyd in Contact kommen darf, das sich ausserhalb des Cylinderchens befindet, welches die Verbrennungsmischung enthält. Diese Mischung ist aber absolut trocken und enthält die so fein wie möglich gepulverte Substanz. Wenn man also besonders beim Beginn des Evacuirens rasch das noch mit Luft ganz erfüllte Verbrennungsrohr durch schnelles und vollständiges Oeffnen des Hahnes mit dem Vacuum in Verbindung setzt, so stürzt die Luft mit solcher Gewalt aus allen Theilen des Verbrennungsrohres, dass die leicht stäubende zu verbrennende Substanz mitgerissen und mindestens an Orte gelangt, wo sie nicht sein darf. Darum verschliesst man jenes Cylinderchen bei der Beschickung des Rohres sehr wohl mit dem Asbestpfropf und lässt besonders im Anfange die Gase mit mässiger Geschwindigkeit sanft ausströmen.

Wenn dann die eigentliche Verbrennung beginnen soll, schliesst man alle Hähne des grossen Trockenapparates, also 5, 10, 9, 8, 7, 6, und öffnet den einen Hahn d. Gase, die sich entwickeln, müssen jetzt durch die Wasserbestimmungsapparate streichen. Nun steigert man die Hitze unter dem Kupfer und Kupferoxyd bis zur Rothgluth. Um hier des Rohres halber nicht mehr zu thun als nöthig ist, verhänge ich die Fenster, so dass eine angenehme Dämmerung, bei der man noch bequem sieht, eintritt. Dasselbe glühende Kupferoxyd, das jetzt deutlich roth glühend ist, erscheint, wenn das directe Tageslicht darauf fällt, braun, weshalb die Ausdrücke hellroth oder dunkelroth gar sehr auch von der Helligkeit des Zimmers abhängen, in dem man beobachtet. Sobald also das Kupfer und Kupferoxyd rothglühend sind, schiebt man den bisher ganz kalt gehaltenen, kleinen Verbrennungsofen an den grossen heran, zündet die letzten, bis dahin verschlossen gehaltenen Brenner des grossen und alle Flammen des kleinen Ofens an. Diese Flammen macht man aber so klein als es nur irgend möglich ist. Die Thonkacheln decken das Rohr vollkommen und werden nur gelegentlich zur Regulation der Temperatur des Rohres wie gebräuchlich zurückgelegt. Man achtet jetzt auf das Ventil e und bemerkt, dass allmählich Druck im Apparate ent-

steht, indem die Schwefelsäure in dem centralen Röhrchen herabsteigt, bis endlich die erste Gasblase erscheint. Man leitet nun die Verbrennung leicht so, dass, was mit einem Metronom zur Noth controlirt werden kann, 1 bis 2 Blasen auf die Secunde kommen. Da der Druck im Apparate allmählich wächst, nimmt die Zahl der durch das Ventil gehenden Blasen ab, wenn auch die Energie der Verbrennung nicht ab-, sondern vielleicht zugenommen hat. Man steigert demnach ein wenig die Grösse der Flammen und behält das genannte Tempo von 2 Blasen bei. Sobald der Druck sich 50 *cm* nähert, verfährt man wie oben angegeben. Man betrachtet die Verbrennung als beendigt, wenn absolut keine Blase mehr kommt. Dies pflegt nach Verlauf von $1^1/_2$—2 Stunden der Fall zu sein, je nach der Menge von Substanz resp. des Gases, welches sich entwickelt. Man schliesst nunmehr den Hahn 1. Die Wassertropfen befinden sich ausschliesslich im vorderen Theil des Verbrennungsrohres. Darauf schliesst man auch Hahn 4 und senkt dann die bewegliche Kugel der Pumpe möglichst tief, damit das Quecksilber sich aus der oberen Kugel der Pumpe ganz entleere. Die untere Kugel stellt man auf ein am Erdboden fixirtes niedriges Stativ. Dann öffnet man vorsichtig wieder Hahn 4 und lässt die Gase aus der Seitenleitung, die die Schwefelsäureapparate enthält, langsam ausströmen. Die Geschwindigkeit des Gasbewegung beherrscht man ganz leicht durch Regulirung des Hahnes 4. Nach Herstellung des Gleichgewichtszustandes verschliesst man wieder 4 und öffnet sehr wenig 1, so dass jetzt erst die Gase aus dem Verbrennungsrohre in den Wasserbestimmungsapparat eintreten. Diese Einströmungsgeschwindigkeit soll nicht viel grösser sein als während der Verbrennung, jedenfalls keinen continuirlichen Gasstrom erzeugen. Einmal geschieht dies wegen der möglichst vollkommenen Absorption des Wasserdampfs im Chlorcalcium und dem ersten Schwefelsäureventil, sodann aber aus folgendem Grunde. Am Ende der Verbrennung ist das ganze Verbrennungsrohr mit Gasen unter einem beträchtlichen Drucke erfüllt. Im hinteren Theil des Rohres aber, wo das Verbrennungsgemisch sich befand und vor diesem in der die Wärme schwer leitenden Schicht, wo kein Kupferoxyd und kein Kaliumbichromat ist, könnten sich flüchtige, noch unverbrannte Gase befinden. Wenn man nun den Hahn 1 plötzlich ganz öffnete und das Gas aus dem Verbrennungsrohr sehr schnell in das grosse Vacuum einströmen liesse, so würden die Gasmassen aus den hinteren Theilen des Rohres mit so bedeutender Geschwindigkeit durch das glühende Kupferoxyd getrieben,

dass unverbrannte Bestandtheile sicher nicht vollständig oxydirt würden. Deshalb lasse ich durch 1 das Gas nur langsam in die Wasserbestimmungsapparate eintreten. Da dies nun einige Zeit dauert, hebe ich mittlerweile frei mit der Hand die untere bewegliche Kugel der Pumpe empor und treibe das in der oberen Kugel von vorher befindliche Gas in das Eudiometer. Diese Ueberfüllungsmethode ist sehr zuverlässig. Gleichwohl darf man doch nicht ausser Acht lassen, dass man gerade das erste Mal oft 100 bis 200 *cc* Gas in das Eudiometer drückt, dass folglich ungefähr ebensoviel Quecksilber aus dem Eudiometer, also dem aufsteigenden Gas entgegen, heraustritt. Wenn man nun eine so grosse Gasmasse mit einem Rucke, was man thun könnte, austreibt, stürzt das Quecksilber mit solcher Gewalt im Eudiometer nach abwärts, dass hierdurch, wie ich bestimmt beobachtet habe, Gasblasen mitgerissen werden, wodurch dann sofort die Analyse verloren ist. Bei einiger Vorsicht und Vermeidung allen Ungestüms kann dieser Fall nicht vorkommen. Nachdem das Gas ganz aus dem grossen Ballon übergefüllt ist, schliesst man den obersten Hahn der Pumpe und senkt dann die bewegliche Kugel wieder möglichst tief und setzt sie auf ihr am Boden befindliches Lager. So entsteht ein grosses Vacuum in der Pumpe. Nunmehr schliesse ich wieder Hahn 1 und öffne langsam Hahn 4. Das Strömen des Gases aus den Schwefelsäureapparaten in das grosse Vacuum darf übrigens viel schneller geschehen, als das Einströmen aus dem Verbrennungsrohr in diese Wasserbestimmungsapparate. Hat sich das grosse Vacuum aus den letzteren gefüllt, wird Hahn 4 wieder geschlossen, 1 wieder wenig geöffnet und während des Ueberströmens aus dem Verbrennungsrohr in die Wasserbestimmungsapparate, wird das im Raume der grossen Kugel befindliche Gas wieder wie vorher in das Eudiometer übergeführt und nun genau so fortgefahren, bis kein Gas die Ventile mehr durchstreicht.

Es ist besonders ein Moment während des Evacuirens, der grosse Aufmerksamkeit verlangt, mit Rücksicht auf die Regulation des Gasstroms, welcher aus dem Verbrennungsrohr nach den das Wasser absorbirenden Apparaten geht. Man wird bemerken, dass das in den vorderen Theilen des Verbrennungsrohres angesammelte Wasser keine sichtbare Veränderung während des Evacuirens erleidet, das nach Abschluss der Verbrennung ausgeführt wird. Sicherlich verdunstet ein wenig Wasser, aber es ist unbedeutend. Sobald aber gegen das Ende des Evacuirungsgeschäftes der Druck im Apparate auf eine untere, sehr

niedrige Grenze gekommen ist, verfliegt ganz plötzlich in Zeit weniger Augenblicke das gesammte Wasser und wird vom Chlorcalcium festgehalten. In diesem Moment soll der Gasstrom also sehr langsam sein.

Sobald kein Gas mehr beim Evacuiren die Schwefelsäureventile durchstreicht, erwärmt man mit dem kleinen Flämmchen einer Spirituslampe die beiden Schwefelsäureventile auf circa 50° C. und treibt die absorbirte Kohlensäure aus. Sobald Schwefelsäure einen gewissen Wassergehalt hat, nimmt sie sehr viel Kohlensäure auf und hält sie hartnäckig fest.

Ich habe die Beobachtung gemacht, dass es fast unmöglich ist, Kohlensäure, welche in Kalilauge gebunden ist, durch überschüssige Schwefelsäure im Vacuum auszutreiben, was sofort gelingt, wenn man Phosphorsäure in das Gemisch einfliessen lässt. Wir treiben deshalb im Vacuum aus den Carbonaten die Kohlensäure immer nur mit Phosphorsäure aus.

Dies ist auch der Grund, weshalb ich zur Absorption des Wassers in meinem Apparate so wenig als möglich Schwefelsäure nehme und mich des Chlorcalciums bedient habe.

Versuche mit wasserhaltigem Phosphorsäureanhydrid ergaben auch Resultate, die darauf hindeuteten, dass es Kohlensäure absorbirt und hartnäckig festhält.

Ist man nun so weit, dass kein Gas mehr zu erhalten ist, so schliesst man Hahn 1 und steigert die Hitze im kleinen Ofen unter dem Verbrennungsgemische, bis hier Alles hellroth glüht und lässt, nachdem dies einige Minuten gedauert, die Flammen auf ein Minimum zurückdrehen. Sobald das Rohr im kleinen Ofen wieder dunkel geworden ist, man demnach annehmen darf, dass aller etwa aus dem Chromat entwickelte Sauerstoff vom Kupfer absorbirt sei, öffnet man den Hahn 1 wieder. Es kommt zuweilen nichts, zuweilen auch ein wenig Gas. Nunmehr gibt man dem Hahne des Ventils e diejenige Stellung, bei welcher das Gas aus der Verbrennungsröhre nicht durch die Schwefelsäure des Ventils e zu gehen braucht. Man erhält jetzt wieder ein paar Gasblasen, die noch durch Ventil 1 gehen und sich hier bemerklich machen. Hört nun bei Herstellung eines vollkommenen Vacuums in den Räumen des oberen Ballons der Pumpe jeder weitere Uebertritt von Gas auch im Ventil 1 auf, so gibt man dem Hahn desselben für die Zeit einer Secunde die Stellung, bei der Gas aus dem Verbrennungsrohr in das grosse Vacuum gelangen kann, ohne irgend

einem Widerstande zu begegnen und betrachtet dann das Geschäft als beendet, wenn nach wiederholter Oeffnung des Ventiles 1 kein Gas mehr kommt.

Diese so zeitweise hergestellte offene Communication des grossen Vacuums mit allen Wasser absorbirenden Apparaten birgt eine grosse Gefahr, weil Spuren von Feuchtigkeit aus dem Quecksilber der Pumpe entweichen und auch vom Apparate absorbirt werden können, wodurch dann das Wasser zu hoch gefunden wird. Es ist deshalb besser, lieber nicht so vollständig auszupumpen und 0,1 *cc* verloren zu geben, was auf die Gesammtgasmenge kaum einen Fehler macht. Am besten ist es aber, wenn man das Ventil nur 1 bis 2 mal in die Stellung bringt, bei der ein Uebertritt von Feuchtigkeit aus dem Quecksilber nach e und c möglich ist. Die hier beschriebenen Vorsichtsmaassregeln sind nicht etwa theoretischer Natur, sondern wir wurden durch erlittenen Schaden dazu gezwungen. Darum ist das Ventil 1 nachträglich dem Apparate beigefügt. Aufmerksam wurden wir auf diese Thatsachen dadurch, dass, nachdem wir am Ende der Verbrennung die Räume leer gepumpt hatten und nachdem einige Zeit der Hahn 4 geschlossen gewesen war; jedesmal beim Oeffnen desselben, also bei Herstellung der Communication zwischen dem grossen Vacuum und den Schwefelsäureventilen, die Schwefelsäure in dem inneren Röhrchen auf einen Moment emporstieg und langsam zurückfiel. Dies bewies, dass unmittelbar nachdem das Quecksilber sich aus dem grossen Ballon herabgesenkt hatte, ein Druck in demselben war, der plötzlich zu den Schwefelsäureapparaten geleitet sich für einige Augenblicke bemerkbar machte und dann verschwand, weil die Schwefelsäure den Wasserdampf absorbirte. In solchen Fällen hatte auch das Schwefelsäureventil, welches unter normalen Verhältnissen nur 1 bis 2 *mg* oder auch gar nicht an Gewicht während der Verbrennung zunahm, eine bedeutende Gewichtszunahme erfahren. Dieses Feuchtwerden des Quecksilbers wird sich nicht wohl absolut vermeiden lassen, wenn man nicht ganz complicirte Vorrichtungen einführt. Der Grund ist der, dass die Oberfläche des Quecksilbers in der beweglichen Kugel natürlich frei mit der Atmosphäre communicirt, also auch Beschlägen von Feuchtigkeit ausgesetzt ist. Bei den starken Bewegungen während des Pumpens wird die Feuchtigkeit dann mechanisch mitgerissen. Ich habe einmal, als ich sehr schnell pumpte, beobachtet, dass ein Papierschnitzelchen von der Oberfläche der beweglichen Quecksilberkugel in das Vacuum der fixirten Kugel fortgeführt wurde. Wenn beim Heben der unteren be-

weglichen Kugel das Quecksilber mit grosser Geschwindigkeit in das Vacuum einströmt, bilden sich oft Strudel auf der freien Oberfläche des Quecksilbers der beweglichen Kugel, die fremdartige Partikel, ja sogar auch Luft nach dem Vacuum mitnehmen. Kommt es also darauf an, jedwede Verunreinigung des Vacuums zu vermeiden, so muss man nicht so schnell das Quecksilber in dasselbe eintreiben.

Wenn man also mit dem Geschäft des Evacuirens nach dem Abschlusse der Verbrennung so weit gelangt ist, dass kein Gas mehr zu erhalten ist, hat man die Hähne 5 und 6 zu öffnen, um sich zu überzeugen, dass nicht ein Theil der Gase in die Seitenleitung gerathen ist, was natürlich nur dann stattfinden kann, wenn diese Hähne nicht absolut das Rohr unterbrochen haben. Die Beobachtung dieser Vorsichtsmaassregel ist deshalb nöthig, weil die Hähne, wenn sie auch, was bei Geissler's Arbeit immer der Fall ist, nach aussen absolut schliessen, nicht mit eben derselben Sicherheit die Continuität eines Rohres unterbrechen. Das hat seinen Grund darin, dass an der Bohrung des Hahnes immer eine gewisse Rauhigkeit ist, welche beim Rotiren desselben eine Furche in das Fett zieht und so einen Gang herstellt, der Spuren von Gas den Uebertritt aus einem Theil des Rohres durch den Hahn in den anderen Theil des Rohres ermöglicht. Die Hähne 5 und 6 müssen deshalb besonders sorgfältig gearbeitet und geschmiert sein; dann wird jener Uebelstand so leicht nicht vorkommen. Er kommt aber zuweilen vor und verdient also Berücksichtigung. In solchem Falle muss man sich dann weiter überzeugen, ob auch die Hähne 10, 7 u. s. w. versagt haben und dann das in die Seitenleitung eingedrungene Gas noch in das Eudiometer pumpen.

Nachdem auch dieses Geschäft beendet, schliesst man den Hahn 8 und stellt den Hahn des Schwefelsäureventils l so, dass alle Communication zwischen diesseits und jenseits des Ventiles l aufgehoben ist. Der Hahn des Schwefelsäureventils e wird wieder so gestellt, dass Gas, welches denselben passirt, durch die Schwefelsäure gehen muss. Nachdem noch Hahn 1 geschlossen, wird dann die Hitze im Ofen stark gemässigt und nunmehr vorsichtig Hahn 11 geöffnet, ebenso 7 und 6. Absolut trockne atmosphärische Luft, die vorher durch Chlorcalcium, Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid gegangen, tritt nun durch 11 nach p, dann nach o, durch 7, 6, 2, s_3, nach c und e. Unter Beobachtung der durch die Schwefelsäure des Ventils e gehenden Gasblasen regulirt man deren Zahl in der Zeiteinheit durch die Stellung des



Hahnes 11. Sobald die Füllung mit Luft stattgefunden, gibt man den Hähnen d die Stellung, welche das Innere des Chlorcalciumrohres hermetisch abschliesst und dem Hahne des Ventils e die Stellung, welche jede Bewegung von Gas durch den Apparat unmöglich macht. Darauf öffnet man den Schliff s_2 und nimmt das Ventil e und den Chlorcalciumapparat zur Wägung ab. Sogleich schliesst man s_2 wieder, ebenso Hahn 2, und sobald das Verbrennungsrohr, nach Auslöschung aller Flammen hinreichlich abgekühlt ist, öffnet man den Hahn 1 und ebenso ein wenig 11, so dass nun absolut trockne Luft in das Verbrennungsrohr einströmt.

Alle anderen Theile des Apparates lässt man luftleer stehen bis er wieder gebraucht wird.

Vor der Wägung des Schwefelsäureventils und des Chlorcalciumapparates müssen die Schliffe mit Aether gut abgewaschen werden, so dass nirgends eine Spur Fett hängen bleibt. Derselbe, der die Apparate ursprünglich für die Wägung vor der Verbrennung reinigte und herstellte, muss dies auch nach der Verbrennung thun, damit in beiden Fällen der äussere Zustand absolut identisch sei. Dieser Aufgabe ist, wovon uns viele Versuche überzeugt haben, mit absoluter Sicherheit zu genügen. Selbstverständlich wird mit dem Wägen so lange gewartet, bis die Apparate wieder dieselbe Temperatur haben, welche sie bei der Wägung vor der Verbrennung hatten. Zu dieser Zeit öffnet man die Hähne der Apparate für einen Augenblick, damit sich die Luft im Innern mit der äusseren ausgleichen könne.

Alle diese Operationen vom Anfang der Verbrennung bis zur Wägung des Schwefelsäureventils und des Chlorcalciumapparates nehmen circa 3 Stunden in Anspruch.

Die Gasanalyse.

Da es bei dieser Methode auf unbedingte Genauigkeit ankommt und die bekannten Vorschriften sich hier als nicht ganz ausreichend erweisen, erlaube ich mir, meine Untersuchungen zur Vervollständigung der gasometrischen Methoden zunächst mitzutheilen.

A. Das Barometer.

In den physikalischen Handbüchern findet man bei der Beschreibung der Construction des Barometers angegeben:

«Man vertreibt auf diese Weise alle Luft und alle Feuchtigkeit, welche vorher noch in der Röhre waren, indem sie am Glase adhärirten.

und erkennt, ob das Barometer wirklich gelungen ist, daran, dass man in der ganzen Ausdehnung desselben keine Blase zwischen Glas und Quecksilber wahrnimmt und dass das Rohr wie ein vollkommener Spiegel aussieht.» *)

Dass diese Controle nicht ganz genügend ist, davon hatte ich Gelegenheit mich zu überzeugen, als ich vor einiger Zeit mein altes Heberbarometer mit einem neuen von Dr. Geissler verglich. Das neue zeigte nach häufig wiederholten, vergleichenden Ablesungen einen um 0,7 *mm* höheren Stand. Nichtsdestoweniger füllte beim Umlegen des alten Barometers das aufsteigende Quecksilber spiegelblank die frühere Leere aus, bis auf ein Luftbläschen von 1 *mm* Durchmesser, das den im Vacuum beobachteten Druck von 0,7 *mm* nicht erklären konnte. weil das Volum der Toricelli'schen Leere bei diesem älteren Barometer ungefähr 6 *cc* im Mittel beträgt. Berechnet man jenes von mir gemessene, im grössten Durchmesser 1 *mm* betragende Luftbläschen, das in Wirklichkeit ganz platt war, als Kugel, so ist das Volum

0,5236 *cmm.*

Erfüllt nun diese Blase einen Raum von 6 *cc* = 6000 *cmm*, so nimmt ihre Dichte auf annähernd das 10000fache ab und selbstverständlich der Druck in demselben Maasse. Setzt man nun den Druck jener Blase als ich ihn maass — gewiss zu hoch — zu einer Atmosphäre = 760 *mm*, so ist also ihr Druck nach 10000facher Volumvergrösserung

$$\frac{760}{10000} = 0{,}076 \; mm.$$

Der von uns im Vacuum beobachtete Druck war aber fast zehnmal grösser als dieser wahrscheinlich um das Doppelte zu hoch berechnete Druck.

Entweder muss man also annehmen, dass bei der Compression der in der Barometerleere enthaltenen Luft bedeutende Gasmengen zwischen Glas und Quecksilber condensirt werden, von denen man Nichts sieht oder man muss eine Spur von Feuchtigkeit im Vacuum supponiren, welche zur Erklärung der Erscheinungen genügt. Daraus scheint aber zu folgen, dass auch Fälle vorkommen können, in denen kein sichtbares Gasbläschen zwischen Quecksilber und Glas zu entdecken ist, obwohl im Vacuum sich ein nicht zu vernachlässigender Druck befindet. Ich legte mir deshalb die Frage vor, wie ich auf einfache Weise die Correct-

---

*) Wüllner, Experimentalphysik Bd. 1, p. 347 (1874).

heit meines neuen Geissler'schen Barometers erweisen könne und verfuhr folgendermaassen:

Ich stellte in einen hohen mit Quecksilber bis zum Ueberlaufen gefüllten gläsernen Standcylinder ein mit Quecksilber gefülltes, 1 *m* langes, 2,5 *cm* im Lichten betragendes Eudiometer so auf, dass dasselbe soweit als möglich aus dem umspülenden Quecksilber emporragte. In der Leere des Eudiometers befand sich eine kleine Quantität trockner Luft. Absolute Trockenheit ist keine Nothwendigkeit. Nun mass ich das Gasvolum. Darauf senkte ich das Eudiometer möglichst tief in das Quecksilber und mass das Gasvolum wieder. So erhält man zwei Gleichungen, in denen H_1, H_2 die Höhen der Quecksilbersäule im Eudiometer, P_1, P_2 die zugehörigen Drucke, unter denen das Gas im Eudiometer steht, V_1, V_2 die entsprechenden Gasvolumina und Ba den unbekannten Barometerstand bedeuten:

1) $Ba = H_1 + P_1$

2) $Ba = H_2 + P_2$

Constanz der Temperatur vorausgesetzt, was wegen der kurzen Versuchsdauer in einem Gaslaboratorium immer erreichbar ist, hat man dann bekanntlich:

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1}; \text{ also: } P_2 = \frac{P_1 V_1}{V_2}.$$

Setzt man den Werth von P_2 in die Gleichung (2), so ergibt sich:

$$H_1 + P_1 = H_2 + \frac{P_1 V_1}{V_2};$$

also:

$$P_1 = \frac{V_2 (H_1 - H_2)}{(V_1 - V_2)};$$

also (aus Gleichung 1)

$$Ba = H_1 + \frac{V_2 (H_1 - H_2)}{V_1 - V_2}$$

So fand ich nun, dass Geissler's Barometer den Luftdruck noch um 0,1 *mm* höher zeigte, als ich ihn durch die Rechnung ermittelt hatte, was wohl auf einen Beobachtungsfehler meinerseits zu beziehen ist.

Nach dieser Methode könnte man Gasanalysen ohne jedes Barometer ausführen, indem man jedesmal durch verschieden tiefes Einsenken des Eudiometers in das Quecksilber zwei Ablesungen macht. Auch lässt

sich auf diese Art ein sehr leicht transportabeles und zuverlässiges Reisebarometer construiren, weil das Quecksilber, welches bei diesem Versuche weder frei von Feuchtigkeit noch Luft zu sein braucht, in einer Flasche und eine in Millimeter getheilte, calibrirte Glasröhre leer mitgeführt werden kann.

B. Die Messung des Gesammtvolums der Gase.

Wenn man so sehr grosse Volumina von Gasen zu messen hat und bis auf $^1/_{10}$ *cc* genau gearbeitet werden soll, muss man daran denken, dass selbst schon kleine Fehler in der Bestimmung der Temperatur und des Druckes, unter dem das Gas steht, einen beträchtlichen Fehler im reducirten Volum bedingen.

Was zunächst die Messung der Temperatur betrifft, so habe ich die Erfahrung gemacht, dass, wenn, wie hier, ein Eudiometer längere Zeit der strahlenden Wärme des Verbrennungsofens ausgesetzt war, man sehr lange, d. h. oft beträchtlich mehr als $^1/_2$ Stunde warten muss, bis die Temperatur des Eudiometers dieselbe ist, welche ein unmittelbar daneben hängendes Thermometer anzeigt. Am besten lässt man das Eudiometer über Nacht in einem dunkelen Zimmer stehen, öffnet Morgens die Läden und liest sofort ab. Vor Allem sorge man, dass die Lage des Thermometers und Eudiometers nicht dem Lichte stark reflectirender Flächen ausgesetzt ist, wobei dann leicht das Thermometer stärker oder schwächer als das Eudiometer getroffen werden kann.

Was die Messung des Druckes betrifft, so vergesse man nicht, sich zu vergewissern, ob die Millimeterscala des Eudiometers vollkommen mit der des Barometers übereinkommt, resp. welche Correctur nothwendig ist.

Da der Druck noch besonders durch die hohen Werthe des Wasserdampfes beeinflusst wird, so hat man dafür Sorge zu tragen, dass das Gas immer absolut gesättigt sei. Ich habe eine Zeit lang versucht mit trockenen Gasen zu arbeiten, musste mich aber bald überzeugen, dass Gas, welches durch Quecksilber streicht, dessen freie Oberfläche mit der äusseren Luft in Berührung kommt, sehr leicht eine Spur Feuchtigkeit aufnimmt, die dann zu groben Fehlern Veranlassung gibt. Wie es Bunsen der Regel nach vorschreibt, so kann auch ich nur rathen, das Gesammtgas vor der Absorption der Kohlensäure immer absolut feucht zu messen.

Bunsen*) bringt zu dem Ende einen «Tropfen» Wasser in die blinde Kuppe des Eudiometers, ehe er es mit Quecksilber füllt und aufstellt. Wenn man dann allmählich grosse Massen absolut trockener Gase in ein so langes Eudiometer einführt, darf man sich nicht darauf verlassen, dass nach scheinbarem Eintritt constanten Niveau's des Quecksilbers im Eudiometer das Gas absolut feucht sei. Auf das Bestimmteste habe ich mich überzeugt, dass nicht selten das Gas im unteren Drittel des Eudiometers fast trocken, in den oberen Theilen des Eudiometers feucht ist. Man braucht, um hierüber Gewissheit zu erlangen, nur das Gas abzulesen und dann als feucht zu berechnen, dann zur Beschleunigung der Sättigung einen Tropfen Wasser einzuführen und alle Stunde wieder abzulesen, um zu finden, dass das Volum continuirlich zunimmt, bis die Sättigung mit Wasserdampf wirklich erzielt ist. Der Grund dieser Erscheinung liegt offenbar darin, dass vermöge der bedeutenden Höhe der in dem benetzten Eudiometer stehenden Quecksilbersäule ein so grosser Druck auf der Glaswand lastet, an der das Wasser haftet, dass dieses nach aufwärts getrieben wird. Steigen nun viele heisse ganz trockene Gasblasen wie hier durch das Quecksilber empor, so nehmen sie auch das Wasser mit nach aufwärts. In Folge dessen hatten wir dann gewöhnlich den Anblick, dass das Eudiometer, welches fast ganz mit den Verbrennungsgasen angefüllt war, unmittelbar nach Abschluss der Verbrennung nur in seinem oberen Theil und zwar oft recht reichlich mit Wasser benetzt erschien, während die untere Hälfte des Eudiometers sowie das Quecksilber in demselben spiegelblank wie absolut getrocknet erschienen.

Um einen Wassertropfen in ein Eudiometer zu bringen, fülle ich ein so J gekrümmtes capillares Glasrohr, an dessen nicht umgebogenem Ende ein etwa fusslanger Gummischlauch mit Quetschhahn sich befindet, ganz mit destillirtem Wasser, führe das gebogene Ende, das natürlich keine Luftblase enthalten darf, unter das Eudiometer und drücke mit dem Daumen auf den Gummischlauch, bis ich den Tropfen über dem Quecksilber im Eudiometer erscheinen sehe. Jede beliebige Menge Wasser lässt sich so höchst bequem und sicher einführen.

Damit das Eudiometer schon vor Einfüllung der Gase möglichst feucht sei, wurde folgendes Verfahren eingeschlagen. Nachdem das mit Quecksilber gefüllte, aber ganz luftleere Eudiometer so weit schief gelegt

*) Bunsen, gasometrische Methoden 1. Aufl. p. 37.

worden, dass keine Leere mehr vorhanden war, führten wir 0,1 *cc* destillirtes Wasser mit jenem Capillarröhrchen ein. Wir überzeugten uns, wie das Wasser an der Wand langsam bis zur Kuppe emporstieg. Ist nun nach der Verbrennung das Rohr mit dem warmen Gase erfüllt und zeigt es nach dem Erkalten überall einen Hauch von Wasserbeschlag im Innern, so ist man ganz sicher der absoluten Sättigung. Findet sich aber, was wir öfters sahen, ein solcher Beschlag nur in der oberen Partie des Rohres und bleibt bei der Abkühlung die untere Hälfte spiegelblank, so ist das Gas gewöhnlich noch nicht ganz mit Wasserdampf gesättigt: man muss dann öfter in Intervallen von mehreren Stunden ablesen, bis das Volum constant wird, d. h. bis die Rechnung unter Annahme vollkommener Sättigung nicht weiter wachsende Werthe ergibt.

Was endlich die Bestimmung des Werthes des beobachteten Volums betrifft, so möge noch Folgendes erwähnt werden.

Meine Eudiometer haben für den hier vorliegenden Zweck eine Länge von 1 *m*, einen lichten Durchmesser von 2,4 *cm* und sind in halbe Millimeter getheilt. Die Calibrirung geschieht nach Bunsen; doch habe ich nicht versäumt, durch Wägung von Quecksilber das Eudiometer nochmals zu calibriren, um ganz sicher zu sein, dass meine Einheiten der Volumina den Einheiten der Gewichte genau entsprächen.

Noch bleibt mir wegen der Messung des Fehlers des Meniscus eine Bemerkung zu machen, da die Bunsen'schen Messungen nur bis zu Röhren von 21 *mm* Durchmesser gehen, während die unserigen 24 *mm* maassen. Wir bestimmten den Fehler des Quecksilbermeniscus für Röhren von der bezeichneten Weite nach der von Bunsen angegebenen Methode mit Quecksilberchlorid und fanden ihn (μ)

$$\mu_q = 0{,}5 \; mm.$$

Für unser Rohr (E) ergab die Calibrirungstabelle an der Stelle, wo der Correctionswerth des Meniscus festgestellt wurde, ein Caliber:

$$1 \; cm = 4{,}40317 \; cc$$

Weil nun, wenn H die Höhe des Cylinders mit kreisförmiger Basis, R der Radius der letzteren,

$$R^2 \pi H = 4{,}40317,$$

so ist $$2R = D = 23{,}7 \; mm,$$

wo D der Durchmesser des Rohres.

Dieser grosse Werth setzte uns in Erstaunen, weil er nach Bunsen's Messungen (Gasometr. Method. 1877. pg. 38) nicht zu erwarten war. Denn nach diesen nimmt der Fehler des Meniscus in dem Maasse ab, als das Lumen des Rohres zunimmt, wurde von Bunsen für Röhren von 14 *mm* Durchmesser zu 0,57, für solche von 21 *mm* zu 0,20 *mm* gefunden. Wir aber fanden für Röhren von 23 bis 25 *mm* 0,4 bis 0,5 *mm* und verfuhren so, dass, während ich den Stand des Gipfels des Quecksilbermeniscus ablas, Dr. Finkler die Quecksilberchloridlösung aufgoss, wobei sich in Folge leisen Klopfens an das Eudiometer die Wölbung des Quecksilbers abplattete und horizontal wurde. Ich las wieder ab, als das Quecksilber seinen tiefsten Stand erreicht hatte und betrachtete diesen Werth als den richtigen, obwohl sich bereits eine feine schwärzliche Haut über dem Quecksilber gebildet hatte. Wartet man nun ein wenig, so steigt das Quecksilber wieder und man erhält nun beim Ablesen einen viel kleineren Werth des Meniscus. Das hat seinen Grund darin, dass allmählich die Haut nicht bloss dicker zu werden scheint, sondern dass dieselbe am Glase adhärirend nun dem Quecksilber eine concave Oberfläche gibt.

Die Bestimmung des Correctionswerthes des Meniscus der Kalilauge erreichte ich dadurch, dass ich eine Reihe von Flüssigkeiten, die leichter als Wasser sind, durchexperimentirte und eine solche fand, die denselben Dienst leistet, wie das Quecksilberchlorid dem Quecksilber gegenüber. Diese Flüssigkeit ist Petroleumäther. Aufgegossen auf Kalilauge entsteht eine scharfe, ganz ebene horizontale Trennungsfläche beider Flüssigkeiten. Der Meniscusfehler betrug:

$$\mu_{(k)} = 0{,}30 \, mm$$

Da nun der Correctionswerth des Quecksilbermeniscus 0,5 *mm*, die Differenz: 0,5 — 0,3 = 0,2 *mm*, so ist das 0,2 *mm* entsprechende Volum zu addiren, nämlich 0,088 *cc*. Da dieser Werth nur bei der Bestimmung des Stickstoffs eine Rolle spielt, der fast immer unter einem viel geringeren Druck als $^1/_2$ Atmosphäre stand, bei der Reduction also weniger als die Hälfte des beobachteten Volums ergab, so habe ich die Correctur des Meniscus der Kalilauge, weil in die Beobachtungsfehler fallend, vernachlässigt.

Die Messung der Kohlensäure und des Stickstoffs.

Wollte man mit festem Kali arbeiten, so würden sehr grosse Kugeln oder Cylinder erforderlich. Es war nothwendig zu wissen, ob dies erlaubt sei, da die Kalikugeln mehr oder weniger porös sind.

und der grossen Flüssigkeitsmasse nicht unter allen Umständen vernachlässigt werden kann. Arbeitet man z. B. nach Bunsen mit 7 % Natronhydratlauge und hat man etwa 333 *cc* Kohlensäure (0° u. 0.76 *m* Quecksilber) zu absorbiren, so würde man, da doch ein Ueberschuss von Natronhydrat vorhanden sein muss, circa 20 *cc* Lauge anzuwenden haben. Setzt man ihren Gehalt an atmosphärischer Luft gleich dem des Wassers, was von der Wahrheit nicht weit abweichen wird, so enthalten die 20 *cc* bei 10° nicht weniger als 0,4 *cc* Luft. Diese Luft wird aber bei der Gasanalyse einen um so grösseren Fehler machen, je kleiner der Stickstoffgehalt des zu analysirenden Gasgemisches im Eudiometer ist. Ja wenn die verbrannte Substanz frei von Stickstoff wäre, würde nach Absorption der Kohlensäure in meinem Eudiometer ein Vacuum von 100—130 *cc* Volum übrig bleiben, also die Luft aus der Natronlauge fast vollständig entweichen, und eine bedeutende Stickstoffmenge vortäuschen.

Jeder Fehler in dem Volum des Stickstoffs beeinflusst aber die Analyse stärker als dies bei der Bestimmung der Kohlensäure oder des Wassers der Fall ist, weil der beobachtete Stickstofffehler nicht wie die Zahlen für die Kohlensäure und das Wasser eine Division erfährt. Folgende kleine Rechnung wird dies sofort klar machen.

Ein Cubikcentimeter Stickstoff (0° C und 0,76 *m* Quecksilber) wiegt 0,00125658 *g*. Gibt nun die Gasanalyse einen Fehler von 0,001 *g* im Stickstoff, d. h. von ungefähr einem Cubikcentimeter, und wog die zu analysirende Substanz wie gewöhnlich circa 0,2 *g*, so wird der Fehler zur Ermittelung der procentischen Zusammensetzung mit 500 multiplicirt, d. h. $= 0{,}001\, g \times 500 = 0{,}5\,\%$ sein.

Also ein Fehler von nur $^1/_2$ *cc* im Stickstoff oder ungefähr einem halben Milligramm gibt schon einen Beobachtungsfehler von $^1/_4$ Procent.

Man braucht auch nur die Bunsen'sche Natronlauge in ein 1 *m* langes mit Torricelli'scher Leere versehenes Vacuum einzuführen, um sich von der starken Gasentwickelung in der Lauge zu überzeugen.

Aus diesen Gründen bediente ich mich zur Absorption der Kohlensäure recht concentrirter Lauge. Natronlauge kann man nicht gebrauchen, weil sofort die Oberfläche mit einer Kruste von Sodakrystallen erstarrt, welche die weitere Absorption sehr erschwert, ja fast unterbricht, was bei der Kalilauge nicht geschieht. Der Bequemlichkeit der Rechnung halber, in der das specifische Gewicht der Kalilauge natürlich berücksichtigt werden muss, nahm ich solche von 1,35, an-

Dies war ein Grund, festes Kali zur Absorption zu verwerfen, da hier sehr grosse Kugeln oder Stangen nöthig sein würden, die ausserdem noch den Uebelstand haben, dass sie nicht mit Sicherheit ausschliessbare Luftblasen mit in die Eudiometer einführen. Das Bespülen mit Quecksilber in der Wanne gibt keine unbedingte Sicherheit.

Ein anderer Uebelstand ist der, dass, was ich direct durch den Versuch feststellte, in Folge der Absorption so grosser Kohlensäuremassen dicke Krusten von kohlensaurem Kali auf den absorbirenden Kalikugeln entstehen, welche die weitere Absorption unterbrechen. Will man dann die Kugeln entfernen, um sie durch frische zu ersetzen, so löst sich leicht die Rinde von kohlensaurem Kali im Eudiometer los, schwimmt auf dem Quecksilber, verschmiert die Wände und behindert das Ablesen, anderer Uebelstände nicht zu gedenken.

Ich beschloss deshalb die Anwendung flüssiger Absorbentien zur Bestimmung der Kohlensäure. Hat man es mit kleineren Kohlensäuremengen zu thun, so verfährt man zweckmässig so, dass man Kali- oder Natronlauge von so geringer Concentration nimmt, dass die Spannung des Wasserdampfes durch die Gegenwart des Alkalis nicht verändert wird. Ich habe diese Methode schon vorgeschlagen, darnach gearbeitet und publicirt vor Bunsen, der sie jetzt ebenfalls in der neuesten Auflage seiner gasometrischen Methoden empfiehlt. Die meine Priorität wahrende Notiz steht in der Abhandlung von Giuseppe Colasanti, «über den Einfluss der umgebenden Temperatur auf den Stoffwechsel der Warmblüter» im Abschnitt B, der von der «Gasanalyse» handelt. (siehe Archiv für d. gesammte Physiologie Bd. 14. p. 103.) Das Heft, in dem dieser Aufsatz enthalten, ist laut Umschlag publicirt am 20. October 1876, während die neueste Auflage von Bunsen's gasometrischen Methoden von 1877 datirt. Die betreffende Notiz lautet:

«Nach stattgehabter Contraction des Gases — — wurde abermals Volum, Druck und Temperatur abgelesen und die neugebildete Kohlensäure mit einigen Cubikcentimetern sehr verdünnter Kalilauge (1,030 spec. Gew.) absorbirt. Ein Volum feuchter atmosphärischer Luft im Absorptionsrohr gemessen und reducirt, gibt nach Pflüger denselben Werth, wenn nachher diese Kalilauge eingespritzt und das Gas wieder als ganz feucht berechnet wird.»

Hat man es nun aber mit sehr grossen Gasmassen zu thun, so muss man so bedeutende Volumina der verdünnten Kali- oder Natronlauge einführen, dass die Diffusion zwischen der zu messenden Gasmenge

und der grossen Flüssigkeitsmasse nicht unter allen Umständen vernachlässigt werden kann. Arbeitet man z. B. nach Bunsen mit 7% Natronhydratlauge und hat man etwa 333 *cc* Kohlensäure (0^0 u. 0,76 *m* Quecksilber) zu absorbiren, so würde man, da doch ein Ueberschuss von Natronhydrat vorhanden sein muss, circa 20 *cc* Lauge anzuwenden haben. Setzt man ihren Gehalt an atmosphärischer Luft gleich dem des Wassers, was von der Wahrheit nicht weit abweichen wird, so enthalten die 20 *cc* bei 10^0 nicht weniger als 0,4 *cc* Luft. Diese Luft wird aber bei der Gasanalyse einen um so grösseren Fehler machen, je kleiner der Stickstoffgehalt des zu analysirenden Gasgemisches im Eudiometer ist. Ja wenn die verbrannte Substanz frei von Stickstoff wäre, würde nach Absorption der Kohlensäure in meinem Eudiometer ein Vacuum von 100—130 *cc* Volum übrig bleiben, also die Luft aus der Natronlauge fast vollständig entweichen, und eine bedeutende Stickstoffmenge vortäuschen.

Jeder Fehler in dem Volum des Stickstoffs beeinflusst aber die Analyse stärker als dies bei der Bestimmung der Kohlensäure oder des Wassers der Fall ist, weil der beobachtete Stickstofffehler nicht wie die Zahlen für die Kohlensäure und das Wasser eine Division erfährt. Folgende kleine Rechnung wird dies sofort klar machen.

Ein Cubikcentimeter Stickstoff (0^0 C und 0,76 *m* Quecksilber) wiegt 0,00125658 *g*. Gibt nun die Gasanalyse einen Fehler von 0,001 *g* im Stickstoff, d. h. von ungefähr einem Cubikcentimeter, und wog die zu analysirende Substanz wie gewöhnlich circa 0,2 *g*, so wird der Fehler zur Ermittelung der procentischen Zusammensetzung mit 500 multiplicirt, d. h. $= 0{,}001\,g \times 500 = 0{,}5\,\%$ sein.

Also ein Fehler von nur $^1/_2$ *cc* im Stickstoff oder ungefähr einem halben Milligramm gibt schon einen Beobachtungsfehler von $^1/_4$ Procent.

Man braucht auch nur die Bunsen'sche Natronlauge in ein 1 *m* langes mit Torricelli'scher Leere versehenes Vacuum einzuführen, um sich von der starken Gasentwickelung in der Lauge zu überzeugen.

Aus diesen Gründen bediente ich mich zur Absorption der Kohlensäure recht concentrirter Lauge. Natronlauge kann man nicht gebrauchen, weil sofort die Oberfläche mit einer Kruste von Sodakrystallen erstarrt, welche die weitere Absorption sehr erschwert, ja fast unterbricht, was bei der Kalilauge nicht geschieht. Der Bequemlichkeit der Rechnung halber, in der das specifische Gewicht der Kalilauge natürlich berücksichtigt werden muss, nahm ich solche von 1,35, an-

nähernd $^1/_{10}$ von dem des Quecksilbers, sodass die Länge einer Säule von dieser Kalilauge sich durch Verschiebung des Decimalkomma's um eine Stelle nach Links leicht in die entsprechende Quecksilbersäule verwandeln lässt. Solche Kalilauge stellt man sich für den Gebrauch immer in grösseren Quantitäten luftfrei her und hebt sie hermetisch abgeschlossen auf. Zu dem Ende füllt man einen Glascylinder von circa 100 *cc* Inhalt fast voll mit der Lauge. Er besitzt oben eine verjüngte Oeffnung, so dass man diese mit dem Daumen luftdicht verschliessen kann. Nun kocht man mit der Gasflamme erst vorsichtig alle Luft aus, lässt dann Quecksilber aus einer mit Quecksilber gefüllten Bürette auslaufen in die Kalilauge durch die schon vor dem Versuch mit Quecksilber gefüllte Ausflussspitze, die hierbei in die Flüssigkeit eintaucht, sodass das Quecksilber keine Luftblasen mit sich reissen kann. Der Cylinder wird so bis zum Ueberlaufen mit Kalilauge gefüllt und so lange offen in kaltes Wasser gestellt, bis man im Stande ist, mit dem Daumen die Oeffnung zu schliessen und in Quecksilber umzustülpen, wobei keine Luftblase eindringen darf. Geschieht dies aber und lässt man dann den Cylinder ruhig stehen, so dauert es eine Reihe von Tagen, bis eine Luftperle von 5 *mm* sich in eine solche von 2 *mm* verwandelt hat, was die ungeheure Langsamkeit der Absorption atmosphärischer Luft durch solche Kalilauge von 1,35 spec. Gewichte beweist. Bringt man die auf diese Weise bereitete, luftfrei gemachte Kalilauge in die Toricelli'sche Leere eines Eudiometers, so entweicht kein Gas, zum Beweise, dass sie während und nach dem Auskochen, wo ihre allerdings kleine Oberfläche mit der Luft in Berührung war, nicht Zeit gehabt hat, messbare Gasmengen zu absorbiren. Da man nun für eine Analyse ungefähr 10 — 15 *cc* Lauge gebraucht, so kann man mit der im Cylinder enthaltenen Lauge sehr viele Gasanalysen anstellen.

Beim Einfüllen der Kalilauge in das Eudiometer soll diese niemals mit der atmosphärischen Luft in Berührung kommen. Man verfährt also genau so, wie bei der Ueberfüllung von Gasen aus einem Absorptionsrohr in ein Eudiometer geschieht, weshalb der die Kalilauge enthaltende Cylinder auch einen kleinen Schnabel besitzt, wie ihn Bunsen für die Ueberfüllung vorschreibt. (Siehe Bunsen, Gasom. Methoden Aufl. 1 pg. 25.)

Diese Kalilauge von 1,35 spec. Gewichte absorbirt nun die Kohlensäure mit so grosser Geschwindigkeit, dass ich hoffte, es würde ein vollkommen feuchtes und wohl mit Wasser benetztes Rohr durch Ein-

führung der Kalilauge bis zur vollendeten Absorption der Kohlensäure seine Wasserspannung nicht merkbar ändern. Um darüber Sicherheit zu erhalten, machte ich folgenden Versuch.

Eudiometer *a* wird mit Wasser wohl ausgewaschen, dann mit Fliesspapier abgetrocknet, so dass kein sichtbares Wasser mehr vorhanden ist. Darauf fülle ich das Eudiometer mit Quecksilber und lasse Wasser (0,15 *cc*) in dasselbe aus einem capillaren Maassrohre eintreten. Das Eudiometer befand sich hierbei in geneigter Lage, so dass kein Vacuum in demselben sich bilden konnte, während das Aufsteigen des eingeführten Wassers bis zur Kuppe constatirt wurde. Dann wird von Kohlensäure befreite atmosphärische Luft eingelassen, das Eudiometer in der Wanne gerade gerichtet und nach Verlauf der gehörigen Zeit abgelesen:

Beobachtetes Volum	Beobachteter Druck	Temp.	Reducirtes Volum (0° C. u. 0,76 *m*)
224,66 *cc*	29,727 *cm*	12,5° C.	**84,03** *cc*

Nun wird Kalilauge von 1,35 spec. Gewicht wie gewöhnlich eingefüllt, wobei leider wegen der Neigung des Eudiometers beim Einfüllen ein Theil der Wände mit Lauge benetzt wurde.

Nach 1 Stunde abgelesen ($12^3/_4$ Uhr):

Beobachtetes Volum	Beobachteter Druck (reducirt)	Temp.	Reducirtes Volum (0° C. u. 0,76 *m*)
217,90 *cc*	30,568 *cm*	12,6° C.	**83,78** *cc*

Die Reduction geschah unter der Voraussetzung, dass die Wasserspannung unverändert geblieben wäre.

Nach 4 Stunden ($3^1/_2$ Uhr) abermals abgelesen und unter derselben Voraussetzung reducirt:

Beobachtetes Volum	Reducirter Druck	Temp.	Reducirtes Volum (0° C. u. 0,76 *m*)
218,03 *cc*	30,457 *cm*	12,6° C.	83,53 *cc*

Berechnen wir nun die Spannungsänderung des Wasserdampfs, wobei auf Grund der oben mitgetheilten Beobachtungen die Annahme gemacht wird, dass die luftfreie Kalilauge in der Beobachtungszeit keine atmosphärische Luft absorbirt habe; was deshalb mit absoluter Sicherheit angenommen werden kann, weil ich nur 10,6 *cc* Kalilauge einge-

führt hatte, die selbst nicht nur mit verschwindender Langsamkeit absorbirt, sondern auch einen sehr kleinen Absorptionscoëfficienten besitzt.

Selbst 10,6 *cc* Wasser würden bei der Beobachtungstemperatur von 12^0 C. und dem Drucke einer Atmosphäre nur 0,19 *cc* absorbiren. Nun betrug aber der Gasdruck weniger als $^1/_2$ Atmosphäre; folglich könnten in diesem Falle 10,6 *cc* Wasser noch nicht 0,09 *cc* Luft absorbiren. Demnach kann der aus der Absorption der Kalilauge resultirende Fehler als Null angesehen werden.

Die scheinbare Aenderung des Gasvolums ist also durch die Veränderung der Wasserspannung bedingt, welche wir nun berechnen wollen.

Nennt man das reducirte Gasvolum v' das beobachtete Gasvolum V, den Barometerstand B, die Höhe der Quecksilbersäule im Eudiometer b, die Spannung des Wasserdampfs S, so hat man:

$$\frac{v'(1+0{,}00366t^0)}{V} = \frac{B-b-S}{76}.$$

Also:

$$\frac{v'(1+0{,}00366t^0).76}{V} - B + b = -S.$$

Oder:

$$B - b - \frac{v'(1+0{,}00366t^0).76}{V} = S.$$

Zur Berechnung des Quotienten setzen wir zunächst die zugehörigen Werthe von v' und V ein. Wir erhalten aus der ersten Bestimmung vor Einführung der Kalilauge in das Eudiometer:

$$v' = 84{,}03\ cc$$

sodann nach Einführung der Kalilauge für V = 217,90.

Zur Ermittelung des Werthes $\frac{v'(1+0{,}00366t^0).76}{V} = x$ hat man

$$\log v^1 + \log(1+0{,}00366t^0) + \log 76 - \log V = \log x.$$

$$\begin{array}{lr} \log v^1 = \log 84{,}03 & = 1{,}92443 \\ \log(1+0{,}00366t^0) & = 0{,}01958 \\ \log 76 & = 1{,}88081 \\ \hline & 3{,}82482 \\ -\log V = -\log 217{,}9 & -\ 2{,}33826 \\ \hline & 1{,}48656 = \log x \\ & 30{,}659 = x. \end{array}$$

Nun war nach Versuch 2 (p. 332)

$$B - b = 31{,}655\ cm,$$

also ist:

$$B - b - \frac{v'(1 + 0{,}00366t^0).76}{V} =$$

$$316{,}55\ mm - 306{,}59\ mm = 9{,}96\ mm = S.$$

Da nun die Wasserspannung

bei 12,6° C. = 10,875 *mm* Quecksilber,
und jetzt = 9,960 « «
Differenz = 0,915 *mm* Quecksilber,

so hat diese in einer Stunde in dem Eudiometer durch Einführung der Kalilauge um 0,915 *mm* abgenommen.

Führt man die Rechnung auch für den folgenden Versuch aus, so ergibt sich 4 Stunden nach Einführung der Kalilauge:

Wasserspannung = 9,03 *mm*.

Ich liess darauf das Eudiometer ruhig bis zum anderen Morgen stehen und las 9 Uhr 45 Minuten wieder ab und fand nun die

Wasserspannung = 6,85 *mm*.

Obwohl also bei diesem Versuche eine Länge des Eudiometers von fast $^1/_2$ Meter nur mit Wasser, nicht mit Kalilauge benetzt war, drückte die Einführung der letzteren dennoch so schnell und stetig und so beträchtlich die Wasserspannung herab, dass man bei Kohlensäureanalysen, die auf Genauigkeit Anspruch machen sollen, das Gas nach der Absorption nicht als vollkommen feucht berechnen darf.

Demnach verfuhr ich nun so, dass ich die Dampfspannung meiner Kalilauge bestimmte.

Es wird das Eudiometer luftleer und trocken aufgestellt. Dann werden 376 *cc* trockne, ganz reine Kohlensäure in das Eudiometer eingeführt und darauf 24,1 *mm*, d. h. ungefähr 11 *cc* Kalilauge von 1,35 spec. Gewichte. Nachdem die Kohlensäure absorbirt war, wurde das Eudiometer geneigt, um das Vacuum zum Verschwinden zu bringen. Es hinterblieb ein Luftbläschen von der Grösse einer Linse, welches keinen Einfluss auf den Druck in dem beim Aufrichten des Eudiometers entstehenden circa 120 *cc* Volum betragenden Vacuum ausüben konnte. Wenn man nun die Höhe der Quecksilbersäule des vertical stehenden Eudiometers maass und die Höhe der Kalilauge-Säule, auch in Quecksilber ausgedrückt, hinzuaddirte, so ergab sich eine Quecksilbersäule, die um 3,93 *mm* kleiner als der augenblickliche Barometerstand war. Da nun

bei der Absorption trockner Kohlensäure durch Kalilauge bei dem Steigen der letzteren ein Wasserbeschlag auf der inneren Oberfläche des Glasrohres dicht über der Flüssigkeitsoberfläche bemerkt wird, so ergab sich, dass der Raum der Torricelli'schen Leere unmittelbar nach Abschluss der Absorption der Kohlensäure feuchter sein musste als der Concentration der Kalilauge entsprach. Dieser Wasserbeschlag ist wohl nicht schwer zu erklären, obwohl er uns in Erstaunen setzte, als wir ihn das erste Mal sahen. Die Reaction ist ja

$$C\Theta_2 + 2\,(K\Theta H) = C\Theta_3K_2 + \Theta H_2.$$

Wenn also eine Kalisäule in einem sehr ruhig stehenden Rohre unter Kohlensäure befindlich stetig aufwärts steigt, müssen zunächst die ganz oberflächlichen Schichten der Lauge stark verdünnt werden und sich auch erhitzen, weshalb eine geringe Dampfbildung wohl begreiflich ist.

Aus diesem Grunde liess ich nun das Eudiometer mit der Kalilauge über Nacht stehen und las die Dampfspannung wieder ab. Sie hatte nun in der That ein wenig abgenommen und betrug noch 3,34 *mm* Quecksilber. Die Beobachtungstemperatur war 7,8^0 C., bei welcher bekanntlich die Spannung des Wasserdampfs = 7,91 *mm* ist.

Daraus folgt also, dass Kalilauge von 1,35 spec. Gewicht die Spannung des Wasserdampfs, welche gleich 100 gesetzt wird, auf 42,2 reducirt.

Später bestimmten wir nochmals bei Sommertemperatur von 18^0 denselben Werth und fanden wiederum 42,2 %.

Wenn man es nun mit der Analyse von Substanzen zu thun hat, bei denen, wie z. B. bei der Hippursäure, die Menge des Stickstoffs gegen die des Kohlenstoffs hinreichend klein ist, so lässt sich die ganze Gasanalyse mit grosser Schnelligkeit und Schärfe in Zeit einer Stunde ausführen. Nach Einführung von etwa 10 *cc* Kalilauge in das Eudiometer, neigt man dasselbe langsam hin und her, so dass in etwa 1 Minute alle Kohlensäure verschwunden ist. Wenn man dann durch Erregung langsamer, ausgiebiger Schwankungen der Quecksilbersäule im Eudiometer im Stande ist, wie dies bei Analysen der Hippursäure z. B. sehr leicht gelingt, die ganze innere Oberfläche der oberen Kuppe des Eudiometers mit Kalilauge zu bespülen und hier noch etwa befindliche Wassertropfen wegzunehmen, so kann man, wenn die Temperatur des Eudiometers mit der Umgebung sich abgeglichen hat, direct ablesen und 42,2 % der augenblicklichen Spannung des Wasserdampfs in die Rechnung einsetzen. Lässt man jetzt das Eudiometer der Sicherheit

halber noch weitere 6 bis 24 Stunden stehen, so erhält man für den Stickstoff meist einen kleineren Werth, der aber nur 1 bis 2 Zehntel % des Stickstoffgehaltes der Substanz beträgt. In einigen Fällen erhielt ich aber auch ganz dieselbe Zahl.

Dies mag durch ein paar Beispiele erhärtet werden. Es wurden mit einem Gemenge von Kaliumbichromat und Kupferoxyd 0,187 *g* Hippursäure verbrannt.

Unmittelbar nach Absorption der Kohlensäure wurde abgelesen:

Volum	Reducirter Druck	Temp.	Reduc. Volum (0° C. u. 0,76 *m*)
119,149 *cc*	7,8745 *cm*	7,7° C.	12,0 *cc* N.

Wiederholung der Ablesung 24 Stunden nach Vollendung der Absorption der CO_2:

Volum	Reducirter Druck	Temp.	Reduc. Volum
119,884 *cc*	7,6668 *cm*	6,8° C.	11,8 *cc*

Berechnet man den procentischen Stickstoff nach der ersten Analyse, so hat man, da ein Molekül Hippursäure = 178,62 enthalten muss, ein Atom Stickstoff = 14,01, entsprechend 7,84 % N, von 0,187 *g* Hippursäure 11,68 *cc* Stickstoff zu erwarten.

Bei der ersten Analyse haben wir nun 12 *cc* Stickstoff gefunden; berechnen wir hieraus den Procentgehalt, so ergibt sich

Theoretisches Volum		Gefundenes Volum		Theoret. %gehalt		Gesuchter %gehalt
11,68	:	12,00	=	7,84	:	x

d. h. 8,054.

Also: Gefunden 8,054 % N
Berechnet 7,84
0,21 % Fehler.

Berechnet man nach der zweiten Bestimmung des Stickstoffs, so hat man: 11,68 : 11,8 = 7,84 : x

d. h. 7,92.

Also: Gefunden 7,92 % Stickstoff
Berechnet 7,84 % «
0,08 % Fehler.

Nimmt man die Differenz der Fehler

0,21
0,08
0,13

so ersieht man, dass in Folge der unmittelbar nach der Absorption der Kohlensäure ausgeführten Ablesung und Berechnung des Stickstoffs ein vermeidbarer Fehler von 0,13 % begangen worden ist.

Ich will noch ein Beispiel anführen. Hippursäure wurde nur mit Kupferoxyd verbrannt. Die Rechnung ergab, dass sie liefern musste 15,02 *cc* Stickstoff.

Unmittelbar nach vollendeter Absorption der Kohlensäure abgelesen, wurde gefunden:

(1) 15,48 *cc* Stickstoff.

Nach 24 Stunden nochmals abgelesen, wurde gefunden:

(2) 15,38 *cc* Stickstoff.

Bei Zugrundelegung der ersten Ablesung ergibt sich zur Berechnung des Procentgehaltes an Stickstoff, indem man beachtet, dass 15,02 *cc* das zu erwartende, berechnete Stickstoffvolum, 15,48 *cc* das beobachtete Stickstoffvolum und 7,84 *cc* der theoretische Procentgehalt an Stickstoff ist:

$$15,02 : 15,48 = 7,84 : x$$

$$\text{Also } x = 8,08 \%.$$

Aus der zweiten Ablesung folgt:

$$15,02 : 15,38 = 7,84 : x$$

$$\text{Also } x = 8,02 \%.$$

Erste Ablesung	8,08
Zweite Ablesung	8,03
Vermeidlicher Fehler:	0,05 %

Bei einem anderen Versuche mit Hippursäure ergab die erste Ablesung unmittelbar nach vollzogener Absorption der Kohlensäure:

18,05 *cc* Stickstoff.

Abermalige Ablesung nach 24 Stunden:

17,83 *cc* Stickstoff.

Nach abermals 24 Stunden:

17,83 *cc* Stickstoff.

Bei einem anderen Versuche mit Hippursäure ergab sich bei Ablesung unmittelbar nach Absorption der Kohlensäure:

18,17 *cc* Stickstoff.

24 Stunden später:

18,04 *cc* Stickstoff.

Die Theorie verlangte;

18,09 *cc* Stickstoff.

Zur Prüfung der Wirkung kürzerer Zeiten ergab sich nach Verbrennung von Hippursäure und Ablesung unmittelbar nach Absorption der Kohlensäure:

13,157 *cc* Stickstoff.

Nochmalige Ablesung nach 4 Stunden:

12,966 *cc* Stickstoff.

Aus diesen Versuchen folgt also:

Wenn man in einem ursprünglich feuchten Eudiometer von 1 *m* Länge und 2,5 *cm* lichtem Durchmesser eine Stickstoffmenge hat, die reducirt 10 bis 15 *cc* beträgt und unmittelbar nach Absorption der Kohlensäure die Rechnung ausführt, der reducirte Werth um 0,1 bis 0,2 *cc* zu gross erhalten wird. Man kann also, wenn es nicht auf absoluteste Genauigkeit ankommt, 0,15 *cc* abziehen. Besser aber ist, wie ich es fast immer gethan habe, definitiv erst nach 24 Stunden abzulesen, weil dann das Volum constant ist.

Sobald man aber stickstoffreichere Körper zu analysiren hat oder richtiger gesagt Gasmengen, in denen das Verhältniss des Stickstoffs zur Kohlensäure ein grösseres ist, lässt sich das abgekürzte Verfahren nicht mehr einschlagen.

Zum Belege berichte ich von einem Versuche, bei dem 0,4278 *g* Cyanursäure verbrannt wurden. Sie musste liefern, 111,17 *cc* Stickstoff. Die Ablesung unmittelbar nach Absorption der Kohlensäure durch Kalilauge von 1,35 spec. Gew., versteht sich wie immer nach sicherer Ausgleichung der Temperatur des Gases mit der Umgebung, ergab:

111,78 *cc* Stickstoff;

also 0,61 *cc* zu viel.

Ablesung nach 24 Stunden ergab:

110,97 *cc* Stickstoff;

also nunmehr 0,2 *cc* zu wenig, dann

Ablesung nach mehrmals 24 Stunden;

110,83 *cc* Stickstoff;

also endlich 0,35 *cc* zu wenig.

Die lange Zeit, die hier bis zum Eintritt des constanten Zustandes der Dampfspannung nöthig ist, hat offenbar ihren Grund darin, dass das Gas eine Länge des Absorptionsrohres von circa $^1/_2$ Meter einnahm.

In diesem Falle würde also die Analyse immer mehrere Tage in Anspruch nehmen. Um dem zu entgehen, ermittelte ich nun folgendes Verfahren, welches für alle Fälle anwendbar bleibt. Man führt in das

Gasgemisch, welches aus Kohlensäure und Stickstoff besteht, Kalilauge von 1,35 spec. Gewicht ein, erregt durch sanftes Hin- und Herneigen des Eudiometers Schwankungen des Quecksilbers in demselben, bringt so die Kohlensäure sehr rasch zum Verschwinden, stellt dann das Eudiometer vertical auf und liest von Zeit zu Zeit ab, bis das Niveau constant geworden ist, also sicher alle Kohlensäure verschwunden ist. Das Niveau ist nun allerdings noch nicht absolut constant, weil die nachträgliche Trocknung des Gases durch die starke Lauge eine geringe Contraction bewirkt. Diese geschieht aber so langsam im Vergleich mit der durch die Kohlensäureabsorption bedingten, dass man sich hierbei nicht täuschen kann, hinreichenden Ueberschuss der absorbirenden Kalilauge vorausgesetzt. Man notirt sich zugleich die Höhe der Säule der Kalilauge und füllt darauf ausgekochtes Wasser in das Eudiometer, so dass die Kalilauge ungefähr auf das 10fache verdünnt wird. Darauf erregt man wieder Schwankungen der Flüssigkeit im Eudiometer, so dass überall die ursprüngliche Kalilauge mit dem Wasser in Berührung kommt, was übrigens schon darum auch ohne unser Zuthun geschieht, weil in Folge der Senkung der Quecksilbersäule im Eudiometer das Gas stärker comprimirt wird, die Flüssigkeitsoberfläche der verdünnten Lauge also aufsteigt. Nunmehr hat das Gas die volle Wasserdampfspannung. Es frug sich aber, ob durch Absorption des Stickstoffs in der beträchtlichen Masse der verdünnten Kalilauge kein Fehler entstehe. Zur Entscheidung stellte ich folgenden Versuch an.

Im Eudiometer sind nach Absorption der Kohlensäure durch Kalilauge von 1,35 spec. Gewicht und Eintritt des constanten Zustandes enthalten:

50,54 *cc* Stickstoff.

Darauf wird ausgekochtes Wasser eingefüllt, das spec. Gewicht der so erhaltenen verdünnten Kalilauge berechnet und 1 Stunde nach Einführung des Wassers, als das Niveau constant geworden war, das Volum wieder, diesmal unter Voraussetzung voller Wasserdampfspannung, reducirt. Es ergab sich: 50,57 *cc* Stickstoff.

Abermalige Ablesung nach 24 Stunden ergibt:

50,54 *cc* Stickstoff.

Nach abermals 24 Stunden:

50,47 *cc* Stickstoff.

Nach 8 Tagen:

50,42 *cc* Stickstoff.



Bei einem anderen Versuche wurde Stickstoff in das befeuchtete Eudiometer gebracht:

Beobachtetes Volum	Beobachteter reducirter Druck	Temp.	Reducirtes Volum (0° C. und 0,76 *m*)
244,164 *cc*	35,785 *cm*	13,7° C.	109,48 *cc*.

Darauf wurde Kalilauge von 1,35 spec. Gewicht und dann luftfreies destillirtes Wasser bis zur zehnfachen Verdünnung der Lauge eingeführt. Diese hatte also ein spec. Gewicht von 1,035 und bildete eine Säule von 22,55 Höhe resp. von 96,4 *cc*. Nachdem das Eudiometer über Nacht gestanden, wurde abgelesen und reducirt:

Beobachtetes Volum	Beobachteter reducirter Druck	Temp.	Reducirtes Volum (0° C. und 0,76 *m*)
193,063 *cc*	45,152 *cm*	13,1° C.	109,43 *cc*.

So langsam also verläuft bei absolut ruhig stehendem Eudiometer die Absorption des Stickstoffs in verdünnter Kalilauge, dass in circa 20 Stunden nicht mehr als 0,05 *cc* Stickstoff verschwand. Dies ist eine für die organische Elementaranalyse stickstoffhaltiger Körper höchst günstige Thatsache.

Analytische Belege.

I. Harnstoff.

Verbrannt wurden 0,3185 *g* Harnstoff. Es ist die erste Verbrennung, welche wir nach dieser Methode gemacht haben. Sie gelang sofort absolut. Im Verbrennungsrohr befand sich der Harnstoff in einem Platinschiffchen. Durch Erhitzen desselben wurde er in flüchtige Körper verwandelt, die, indem sie über das glühende Kupferoxyd strichen, total verbrannten. Resultat:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff:	19,97 %	19,83 %
Stickstoff:	46,74 «	46,61 «
Wasserstoff:	6,67 «	6,57 «

II. Cyanursäure.

Verbrannt wurden 0,4278 *g* Cyanursäure mit Kaliumbichromat:

	Theorie	Gefunden
Kohlenstoff:	27,87 %	27,83 %
Stickstoff:	32,62 «	32,44 «
Wasserstoff:	2,32 «	2,33 «

III. Cyanursäure.

Verbrannt wurden 0,4009 *g* Cyanursäure mit Kaliumbichromat:

	Theorie	Gefunden
Kohlenstoff:	27,87 %	27,83 %
Stickstoff:	32,62 «	32,62 «
Wasserstoff:	2,32 «	2,317 «

IV. Hippursäure.

Verbrannt wurden 0,2369 *g* Hippursäure mit blossem Kupferoxyd; die meisten hier nicht mitgetheilten Verbrennungen mit blossem Kupferoxyd gaben mangelhafte Resultate. Hier wurde erhalten:

	Theorie	Gefunden
Kohlenstoff:	60,31 %	60,28 %
Stickstoff:	7,84 «	7,94 «

V. Hippursäure.

Verbrannt wurden 0,2216 *g* Hippursäure mit Gintl's Mischung in einer Platinrinne.

	Theorie	Gefunden
Kohlenstoff:	60,31 %	60,39 %
Stickstoff:	7,84 «	7,75 «
Wasserstoff:	5,04 «	5,05 «

VI. Hippursäure.

Verbrannt wurden 0,268 *g* Hippursäure mit Gintl's Mischung in einer Platinrinne.

	Theorie	Gefunden
Kohlenstoff:	60,31 %	60,22 %
Stickstoff:	7,84 «	7,90 «
Wasserstoff:	5,04 «	5,06 «

VII. Hippursäure.

Die Verbrennung geschah mit Anwendung von Bichromat im Reagensglas mit 0,2101 *g* Hippursäure.

	Theorie	Gefunden
Kohlenstoff:	60,31 %	60,28 %
Stickstoff:	7,84 «	7,74 «
Wasserstoff:	5,04 «	5,11 «

VIII. Hippursäure.

Verbrannt wurden 0,2199 *g* Hippursäure mit Bichromat im Reagensglas. Resultat:



	Theorie	Gefunden
Kohlenstoff:	60,31 %	60,14 %
Stickstoff:	7,84 «	7,77 «
Wasserstoff:	5,04 «	5,01 «

IX. Hippursäure.

Verbrannt wurden 0,1968 *g* Hippursäure mit Bichromat im Reagensglas.

	Theorie	Gefunden
Kohlenstoff:	60,31 %	60,37 %
Stickstoff:	7,84 «	7,89 «
Wasserstoff:	5,04 «	5,20 «

X. Alloxantin.

Verbrannt wurden 0,2743 *g* Alloxantin mit Bichromat im Reagensglas. Resultat:

	Theorie	Gefunden
Kohlenstoff:	29,79 %	29,86 %
Stickstoff:	17,44 «	17,27 «
Wasserstoff:	3,11 «	3,17 «

XI. Alloxantin.

Verbrannt wurden 0,3089 *g* Alloxantin mit Bichromat und Kupferoxyd.

	Theorie	Gefunden
Kohlenstoff:	29,79 %	29,73 %
Stickstoff:	17,44 «	17,103 «
Wasserstoff:	3,11 «	3,27 «

XII. Alloxantin.

Verbrannt wurden 0,3654 *g* Alloxantin mit Bichromat und Kupferoxyd. Resultat:

	Theorie	Gefunden
Kohlenstoff:	29,79 %	29,71 %
Stickstoff:	17,44 «	17,27 «
Wasserstoff:	3,11 «	3,22 «

Es wird vielleicht nicht unzweckmässig sein, wenigstens an einer der Analysen die Art der Rechnung zu zeigen. Ich wähle hierzu die sehr gute Analyse VII mit Hippursäure.

2. Mai 1878.

Glasröhrchen + Hippursäure	=	7,3863 *g*
Glasröhrchen nach Entleerung	=	7,1762 «
Angewandte Substanz	=	0,2101 *g*

Chlorcalciumrohr vor Verbrennung	=	46,4608 *g*
« nach Verbrennung	=	46,5575 «
Absorbirtes Wasser	=	0,0967 *g*
Schwefelsäureventil nach der Verbrennung	=	47,6795 *g*
« vor der Verbrennung	=	47,6788 «
Absorbirtes Wasser	=	0,0007 *g*

Also gefundenes Wasser: 0,0967 *g*
+ 0,0007 «

Wasser im Ganzen: 0,0974 *g*

Folglich lieferte die Substanz (0,2101 *g*) **5,11 %** Wasserstoff, während die Theorie 5,04 % fordert, also 0,06 % zu viel.

Berechnung des Kohlenstoffs und Stickstoffs.

1 *g* Kohlenstoff liefert 3,6667 *g* Kohlensäure. Da nun 1,9666 *g* Kohlensäure = 1000 *cc*, so sind 3,6667 *g* Kohlensäure 1864,5 *cc*. — Also liefert 1 *g* Kohlenstoff 1864,5 *cc* Kohlensäure (0° C. u. 0,76 *m*). — Da die Hippursäure 60,31 % Kohlenstoff enthält, so liefert 1 *g* Hippursäure, enthaltend 0,6031 *g* Kohlenstoff, genau 1124,5 *cc* Kohlensäure. Die von uns angewandte Menge von 0,2101 *g* Hippursäure liefert also **236,25** *cc* Kohlensäure. Das Molekül Hippursäure enthält auf 9 Atome Kohlenstoff nur 1 Atom Stickstoff; man hat also das Kohlensäurevolum durch 18 zu dividiren, um das Stickstoffvolum zu finden. So ergibt sich:

13,13 *cc* Stickstoff.

Also es müssen entstehen:

236,25 *cc* Kohlensäure
13,13 « Stickstoff
249,38 Gesammtgas.

Die Ablesung am Endiometer ergibt:

Beobachtetes Volum	Beobachteter reducirter Druck	Temperatur	Reducirtes Volum
355,267 *cc*	56,251 *cm*	15,2° C.	249,1 *cc*.

Also berechnetes Gesammtgas = 249,38 *cc*
« gefundenes Gesammtgas = 249,10 «

Nach Absorption der Kohlensäure mit Kalilauge:

Beobachtetes Volum	Beobachteter reducirter Druck	Temperatur	Reducirtes Volum
128,102 *cc*	8,1425 *cm*	16,0° C.	12,966 *cc*

Also berechneter Stickstoff = 13,13 *cc*
« gefundener Stickstoff = 12,966 *cc*.



Da nun das gefundene Gesammtgas: $C\Theta_2 + N = 249{,}10$ *cc*,
der gefundene $N = 12{,}966$ "
so ist die gefundene $C\Theta_2 = 236{,}134$ *cc*,
während die berechnete " $= 236{,}250$ "

Zur Berechnung des Procentgehaltes an Kohlenstoff haben wir nun:

berechnetes Volum der Kohlensäure		gefundenes Volum der Kohlensäure		berechneter Procentgehalt an Kohlenstoff		gefundener Procentgehalt an Kohlenstoff
236,25 *cc*	:	236,134	=	60,31	:	x

Also ist x = **60,28 %** gefundener Kohlenstoff.

Zur Berechnung des Procentgehaltes ergibt sich:

berechnetes Volum des Stickstoffs		gefundenes Volum des Stickstoffs		berechneter Procentgehalt an Stickstoff		gefundener Procentgehalt an Stickstoff
13,13 *cc*	:	12,966	=	7,84	:	x'

Also ist x' = **7,74 %** gefundener Stickstoff.

Schlussbemerkungen.

Die vorgelegten Analysen dürften zum Beweise genügen, dass man nach dieser Methode genaue Analysen ausführen kann. Für werthvolle Substanzen ist es gewiss von Belang, mit einer Verbrennung sogleich 3 Zahlen zu erhalten. Als ich die Hippursäureanalysen eine nach der anderen mit Bichromat ausführte und jede gelang, glaubte ich bereits alle Schwierigkeiten überwunden zu haben. Bei der Verbrennung des sauerstoffreichen Alloxantins aber stimmte dann der Stickstoff nicht mehr so gut, sondern war bis über 0,3 % in maximo zu klein. Dies rührt wahrscheinlich von der Bildung von Stickoxyd her. Demnach sind weitere Erfahrungen über Verbrennung sauerstoffreicher Körper nach dieser Methode nothwendig. Ich hatte mir auch ursprünglich vorgesetzt, eine viel grössere Zahl von Substanzen zu analysiren, in denen der Stickstoff in jeder möglichen Art der Bindung vorkommt. Die Schwierigkeiten, die aber bis hierher zu überwinden waren, haben mich bereits fast $^3/_4$ Jahre an Zeit gekostet, so dass ich, da ich jetzt das neue physiologische Institut organisiren und andere Arbeiten vollenden muss, einige Zeit pausiren werde, ehe ich diese Untersuchung wieder aufnehmen kann. Um der beschriebenen Methode den vollen Werth einer allgemeinen zu geben, sind noch viele Analysen nothwendig, sowie ich glaube, dass manche ihr noch anhaftende Umständlichkeit, Unbequem-

lichkeit und Mangelhaftigkeit, weil nicht principieller Natur, durch fortgesetzte Variation der Experimente beseitigt werden können.

Wie die mitgetheilten Analysen zeigen, gibt auch diese Methode den Kohlenstoff ein wenig zu klein; ebenso verhält sich aber auch der Stickstoff. Wir fanden fast regelmässig ein etwas zu kleines Volum des Gesammtgases. Man darf aber nicht bald nach Gewinnung der Gase durch die Verbrennung ablesen, weil das Glas des Eudiometers sich so langsam abkühlt. Denn wenn wir selbst $^1/_2$ Stunde nach Aufstellung des Rohres ablasen, fehlte kein Gas, sondern wir hatten zu viel. Am andern Morgen aber, wenn Temperaturgleichgewicht sich überall im Gaslaboratorium hergestellt hatte, war das Volum des Gesammtgases fast regelmässig zu klein. — Es versteht sich von selbst, dass öfters die Abwesenheit von Sauerstoff im Stickstoff durch Verpuffen mit Wasserstoff und Knallgas oder durch Prüfung mit Kaliumpyrogallat festgestellt wurde.

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Einige massanalytische Methoden zur Bestimmung des Hydroxylamins. Versetzt man nach W. Meyeringh*) eine Lösung von Hydroxylamin mit einer genügenden Menge von Magnesia oder Natriumphosphat und einem geringen Ueberschuss von Jodlösung, so lässt sich die Base durch Zurücktitriren des überschüssigen Jods mit Hyposulfitlösung quantitativ bestimmen. Die Oxydation von 1 Mol. Hydroxylamin findet genau durch 2 Atome Jod statt, wenn die gebildete Jodwasserstoffsäure gleich durch Magnesia neutralisirt wird. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung:

$$2\,NH_3\,O + 2\,J_2 = N_2O + H_2O + 4\,JH.$$

Auch die Bestimmungsmethode des Hydroxylamins durch Oxydation mittelst Ferrisulfats und Titrirung mit Chamäleon ist genau, sobald man das Eisensalz bei einer Temperatur von 80—90° auf die Base einwirken lässt.

Die Oxydation erfolgt nach folgender Gleichung:

$$2\,Fe_2(SO_4)_3 + 2\,NH_3O . HCl = 4\,FeSO_4 + 2\,H_2SO_4 + N_2O + H_2O + 2\,HCl;$$

Chromsäure hat sich für die Analyse als unbrauchbar erwiesen.

Bei der Bestimmung des Hydroxylamins mit Fehling'scher Lösung ergab sich, dass 1 Mol. Hydroxylamin genau durch 2 Mol. CuO

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **10**, 1940.

in alkalischer siedender Lösung oxydirt wird. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung:

$$2\,NH_3O + 4\,CuO = N_2O + 2\,Cu_2O + 3\,H_2O.$$

Die quantitative Bestimmung des Theobromins im Cacao und in der Chocolade. G. Wolfram*) benutzt die Fällbarkeit des Theobromins aus saurer Lösung durch phosphorwolframsaures Natron zu seiner quantitativen Bestimmung. Als Reagens diente eine Lösung von 100 *g* wolframsaurem Natron und 60—80 *g* phosphorsaurem Natron in 500 *cc* mit Salpetersäure angesäuertem Wasser. Es ist zu bemerken, dass der Niederschlag nur entsteht in stark saurer, mindestens 6 % wasserfreie Salpeter- oder Schwefelsäure haltender Flüssigkeit und bei Zusatz eines grossen Ueberschusses von phosphorwolframsaurem Natron.

Das Verfahren ist folgendes:

Liegen geschälte Cacaobohnen zur Untersuchung vor, so werden dieselben vor Allem im heissen Mörser zum dickflüssigen Brei zerrieben. 10 *g* dieser Masse, oder 20—30 *g* Chocolade, werden längere Zeit mit kochendem Wasser behandelt, mit ammoniakalischem Bleiessig oder Bleizucker bis zum geringen Ueberschuss versetzt, heiss filtrirt und mit heissem Wasser so lange ausgewaschen, bis das angesäuerte Filtrat mit phosphorwolframsaurem Natron beim Erkalten keine Spur eines Niederschlages gibt. Es werden zum Auswaschen, welches sehr schnell von Statten geht, ungefähr 700—800 *cc* Wasser gebraucht. Das Filtrat, welches bei Ueberschuss an ammoniakalischem Bleizucker wasserhell erscheint, wird mit Natronlauge versetzt und bis auf ca. 50 *cc* Flüssigkeit eingedampft, mit Schwefelsäure stark angesäuert und das gefällte schwefelsaure Blei abfiltrirt. Das Filtrat wird mit einem grossen Ueberschusse von phosphorwolframsaurem Natron gefällt. Die Abscheidung des schleimigen, gelbweissen Niederschlages in Flocken wird durch gelindes Erwärmen und Umrühren beschleunigt. Nach einigen Stunden wird die erkaltete Flüssigkeit filtrirt und mit Hülfe von 6—8 procentiger Schwefelsäure auf's Filter gebracht und damit ausgewaschen. Darauf wird das Filter mit dem Niederschlage in einem Becherglase mit Aetzbarytlösung bis zur stark alkalischen Reaction versetzt, die Zersetzung durch Wärme erleichtert, das überschüssige Barythydrat

---

*) Jahresbericht der Königl. Chem. Centralstelle f. öffentliche Gesundheitspflege in Dresden 1878. Vom Verf. eingeschickt.

durch Schwefelsäure neutralisirt und ein möglicher Ueberschuss derselben durch Milch von kohlensaurem Baryt gebunden.

Die Flüssigkeit, welche das Theobromin gelöst enthält, wird heiss filtrirt und der Niederschlag heiss ausgewaschen. Das Filtrat wird in einer Platinschale eingedampft, getrocknet und gewogen. Da neben Theobromin stets noch eine geringe Menge Barytsalze, hauptsächlich doppeltkohlensaurer Baryt, gelöst ist, so wird das Alkaloid durch Glühen verjagt, der Rückstand mit kohlensaurem Ammoniak befeuchtet, eingedampft, erhitzt, zurückgewogen, und die Differenz der beiden Wägungen als Theobromin in Rechnung gebracht.

Dass es möglich ist nach dieser Methode Theobromin mit sehr grosser Genauigkeit zu bestimmen, mögen folgende Versuche zeigen.

0,1688 *g* getrocknetes Theobromin wurden in Salpetersäure gelöst, mit phosphorwolframsaurem Natron ausgefällt und nach der oben angegebenen Methode bestimmt. Der Verdampfungsrückstand in der Schale betrug:

Verdampfungsrückstand:	0,2115 *g*
Glührückstand:	0,0443 «
Theobromin	0,1672 *g*

0,1627 *g* Theobromin gaben bei der Bestimmung:

Verdampfungsrückstand:	0,2570 *g*
Glührückstand:	0,0955 «
Theobromin	0,1615 *g*

0,1612 *g* Theobromin gaben bei der Bestimmung:

Verdampfungsrückstand:	0,1871 *g*
Glührückstand:	0,0260 «
Theobromin	0,1611 *g*

Nach der beschriebenen Methode wurden von 6 Cacaosorten Bestimmungen des Theobromins in den Bohnen und in den Schalen ausgeführt, und zugleich auch der Gehalt der Bohnen an Fett, sowie der Gehalt der Bohnen und der Schalen an Asche bestimmt. Die Asche wurde mit heissem Wasser ausgelaugt, das Filtrat titrirt und die verbrauchte Säuremenge auf kohlensaures Kali berechnet.

Zur Extraction des Fettes wurde Petroleumäther verwendet, welcher dem Aethyläther zu diesem Zwecke weit vorzuziehen ist.

100 *g* lufttrockne, rohe Cacaobohnen gaben nach dem Waschen, Schälen und Trocknen:

	Bohnen	Schalen	Waschwasser enthielt Theobromin:
	g	g	g
Caracas-Cacao . .	82	8	nicht bestimmt
Guayaquil-Cacao . .	87	9	0,026
Domingo-Cacao . .	80	8	0,028
Bahia-Cacao . . .	85	8	0,008
Puerto-Cabello-Cacao	85	9	0,020
Tabasco-Cacao . .	86	9	0,005

100 *g* bei 100° C. getrocknete Bohnen (geschält) enthielten:

	Asche	kohlens. Kali	Fett	Theobromin
	g	g	g	g
Caracas-Cacao . .	3,68	0,51	53,8	1,63
Guayaquil-Cacao . .	3,81	0,61	50,6	1,63
Domingo-Cacao . .	3,02	0,74	51,5	1,66
Bahia-Cacao . . .	3,35	0,41	51,7	1,64
Puerto-Cabello-Cacao	3,59	0,54	49,9	1,46
Tabasco-Cacao . .	4,33	1,22	52,6	1,34

100 *g* bei 100° getrockneter Schalen enthielten:

	Asche	kohlensaures Kali	Theobromin
	g	g	g
Caracas-Cacao . . .	13,32	2,00	1,11
Guayaquil-Cacao . .	5,99	2,29	0,97
Domingo-Cacao . . .	10,61	0,75	0,56
Bahia-Cacao	5,13	1,94	0,71
Puerto-Cabello-Cacao .	9,28	1,35	0,81
Tabasco-Cacao . . .	5,87	1,61	0,42

Der jetzt so vielfach besprochene holländische Cacao enthielt: in 100 *g* 1,65 *g* Theobromin.

Das Reductions-Verhältniss der Zuckerarten zu alkalischer Kupferlösung. F. Soxhlet*) hat das Verhalten verschiedener Zuckerarten zu alkalischer Kupferlösung einer eingehenden Prüfung unterworfen und gefunden, dass das Reductionsvermögen der Zuckerarten gegenüber alkalischer Kupferlösung nicht durch ein bestimmtes Aequivalent-Verhältniss ausgedrückt werden kann, da ein Gewichtstheil Zucker ganz verschiedene Mengen Kupferoxyd reducirt, je nachdem derselbe auf eine mehr oder minder kupferreiche Flüssigkeit einwirkt. Die

*) Chem. Centralblatt 1878, 218 u. 236.

durch Titriren einer alkalischen Kupferlösung (Fehling'scher Lösung) mit Zucker gefundenen Reductionswerthe sind rein empirische, die mit einem bestimmten stöchiometrischen Verhältnisse durchaus nichts zu thun haben. Sie gelten immer nur für eine ganz bestimmte Concentration der Kupfer- und Zuckerlösung. Das Titriren mit Fehling'scher Lösung gibt sehr genaue Resultate, wenn man die bei der Titerstellung angewendete Concentration auch bei der Untersuchung einhält; unter diesen Bedingungen findet man die angewandte Substanz bis auf $\pm$ 0,2 % durch die Analyse wieder.

Führt man zwei Zuckerbestimmungen mit gleichen Mengen Zucker auf gewichtsanalytischem Wege aus, und wendet man bei der einen eine eben ausreichende Menge Fehling'scher Lösung ein, so dass noch ein kleiner unzersetzter Kupferrest vorhanden bleibt, bei der anderen die doppelte Menge dieser, so differiren, wenn man das Reductionsverhältniss von 1 : 10 der Rechnung zu Grunde legt, beide Bestimmungen um 6,5—7,5 %. Da man nun bei Bestimmungen unbekannter Zuckermengen die Grösse des nothwendiger Weise zuzusetzenden Ueberschusses nicht reguliren kann, so leuchtet nach Soxhlet ein, dass eine gewichtsanalytische Zuckerbestimmung mittelst alkalischer Kupferlösung ganz unmöglich ist.

R. Ulbricht*) und M. Maercker**) bestätigen die Richtigkeit der Angaben von Soxhlet. Maercker macht jedoch darauf aufmerksam, dass der von Soxhlet aus seinen Untersuchungen gezogene Schluss, «dass eine gewichtsanalytische Zuckerbestimmung mittelst alkalischer Kupferlösung ganz unmöglich ist» auf Grund seiner eigenen, mit Behrend und Morgen ausgeführten Untersuchungen in Zweifel zu ziehen sei.

Verschiedene Mengen von Zucker reduciren allerdings gegenüber derselben Menge Fehling'scher Lösung verschieden, unter sorgfältiger Einhaltung gleicher Verhältnisse ist aber diese Verschiedenheit so constant. dass die Gewichtsanalyse unter Berücksichtigung derselben zu einer Methode von grosser Genauigkeit wird. Das Verfahren ist folgendes:

34,632 *g* reiner Kupfervitriol einerseits und 63 *g* Aetznatron mit 173 *g* Seignettesalz andererseits werden je zu 1 *l* gelöst und getrennt aufbewahrt. Zur Ausführung der Zuckerbestimmung werden je 25 *cc*

*) Chem. Centralblatt 1878, 392.

**) Ebendaselbst 584.

davon in einem, mit einer 100 *cc* Marke versehenen Becherglase abgemessen, mit der Zuckerlösung, welche nicht mehr als höchstens 0,12 *g* Dextrose enthalten darf, versetzt und das Volum auf 100 *cc* ergänzt, um stets in gleicher Concentration zu arbeiten. Das Becherglas senkt man darauf in ein Wasserbad, lässt es 20 Minuten im siedenden Wasser, filtrirt und wäscht endlich den Niederschlag von Kupferoxydul mit 300 *cc* siedendem Wasser aus. In einem Platintiegel verbrannt, reducirt man endlich den Niederschlag mittelst des Rose'schen Deckels im Wasserstoffstrome bei lebhafter Rothgluth.

Hierbei war dem Verf. wohl bekannt:

1. dass durch das Filter möglicherweise Kupfer zurückgehalten werden konnte. Soxhlet spricht z. B. von 20 *mg*, welche durch ein Filter zurückgehalten wurden. Die von dem Verf. zu diesem Zweck angestellten Versuche ergaben, dass allerdings die Filter kleine Mengen Kupfer zurückhalten, allein die Mengen sind nicht so gross, um die Methode unbrauchbar zu machen.

2. dass das im Wasserstoffstrome reducirte Kupfer Wasserstoff absorbirt. Dieser Umstand ist für die Genauigkeit der Methode irrelevant, da er bei der Feststellung der Reductionsaequivalente verschiedener Zuckermengen, von der die Gewichtsanalyse auszugehen hat, ebenso vorliegt, wie bei der Anwendung der Methode zur eigentlichen Zuckerbestimmung. Mittelst reiner Dextrose stellten die Verf. nun zunächst das Reductionsaequivalent verschiedener Zuckermengen fest und fanden (inclusive der vom Filter zurückgehaltenen Kupfermengen) folgende Zahlen als Mittel einer grossen Anzahl von Bestimmungen.

Es reducirten:

0,1111 *g*	Dextrose	0,196 *g*	Cu
0,1000 «	«	0,182 «	«
0,0667 «	«	0,130 «	«

Die vorstehenden Zahlen, in ein Ordinaten- und Abscissen-System eingetragen, bilden eine Curve, deren Lauf nach der Gleichung

$$(y = a + b\,x + c\,x^2)$$
$$196 = a + 111{,}1\,b + 111{,}1^2\,c$$
$$182 = a + 100\,b + 100^2\,c$$
$$130 = a + 66{,}7\,b + 66{,}7^2\,c$$

berechnet, die Constanten

$$a = - 19{,}26$$
$$b = + 2{,}689$$
$$c = - 0{,}006764$$

ergibt. Hiernach berechnen sich folgende Zahlen:

Milligramm reducirtes Kupfer	Milligramm Dextrose	Milligramm reducirtes Kupfer	Milligramm Dextrose
196	111,1	152,5	80
194,7	110	144,4	75
188,5	105	135,8	70
182	100	127	65
175,1	95	117,8	60
167,9	90	108,2	55
160,4	85	98,3	50

Durch Interpolation kann man mit Leichtigkeit die Zwischenglieder dieser Reihe, wie sie in den gewogenen Kupfermengen bei der Analyse ermittelt wurden, finden. Die Verf. haben es bequem gefunden, die vorstehenden Werthe in «Millimeterpapier» einzutragen, durch Linien zu verbinden und das Resultat der Analyse direct von der so construirten Curve abzulesen.

Die Genauigkeit der gewichtsanalytischen Bestimmungen ergibt sich aus folgenden Controlbestimmungen.

Angewandte Dextrose Milligramm	Reducirtes Kupfer Milligramm	Danach berechn. Dextrose Milligramm	Differenz Milligramm
50	100,0	50,85	+ 0,85
65	126,5	64,83	— 0,17
75	144,0	74,80	— 0,20
100	182,0	100,0	— 0,10
100	181,5	99,65	— 0,35
100	182,5	100,35	+ 0,35
111,1	197,0	111,9	+ 0,80
111,1	195,8	111,0	— 0,10

Hiernach erklären die Verf. die gewichtsanalytische Methode der Zuckerbestimmung für eine Methode von grosser Genauigkeit. Einige Controlbestimmungen wurden auch mit Stärkemehl ausgeführt, welche nach Sachsse (etwa 2,5 *g* mit 200 *cc* Wasser und 20 *cc* Salzsäure) im Wasserbade invertirt, folgende Zahlen ergaben. Das Stärkemehl enthielt 78,92 % trockne und aschefreie Stärke.

2,5035 *g* bester Stärke, nach dem Invertiren auf 1 *l* **aufgefüllt**, davon reducirten:

25 *cc* = 0,1080 *g* Cu = 0,0549 *g* Dextrose = 0,04941 *g* Stärke = 78,9 %
50 *cc* = 0,1940 « « = 0,1095 « « = 0,09855 « « = 78,8 %

2,751 *g* Stärke à 500 *cc*, davon reducirten:

15 *cc* = 0,1399 *g* Cu = 0,0724 *g* Dextrose = 0,06516 *g* Stärke = 78,94 %
20 *cc* = 0,1783 « « = 0,0916 « « = 0,08694 « « = 79,00 %
23 *cc* = 0,1959 « « = 0,111 « « = 0,0999 « « = 78,95 %

Bestimmung von Dextrose und Invertzucker neben Rohrzucker. Strohmer und Klaus hatten früher schon versucht, die Methode von Sachsse*) auch zur Bestimmung reducirender Zucker neben Rohrzucker anzuwenden und sind dabei zu dem Resultat gekommen, dass die Methode zur Lösung dieser Aufgabe durchaus unbrauchbar sei. Nach neueren Untersuchungen von Heinrich**) liegt der Grund hiervon in dem nicht unbedeutenden Alkaligehalt der Sachsse'schen Lösung. Bereitet man jedoch letztere nach Heinrich's Vorschlag durch Auflösen von 18 *g* Quecksilberjodid, 25 *g* Jodkalium und nur 10 *g* Aetzkali zum Liter, so ist dieselbe auf Rohrzucker ohne Wirkung und mithin die Sachsse'sche Methode auch brauchbar, um reducirenden Zucker neben Rohrzucker zu bestimmen.

Beim Titriren lässt man die Zuckerlösung zu der Quecksilberlösung hinzufliessen, nachdem man diese bis zum Sieden erhitzt hat. Der weitere Zufluss der Zuckerlösung wird so regulirt, dass die Flüssigkeit nie längere Zeit aus dem Sieden kommt. Namentlich lasse man vor Herausnehmen der Probe die Flüssigkeit erst ordentlich aufkochen. Die Nothwendigkeit, etwa besonders rasch zu verfahren, hat sich nie herausgestellt, man kann mit aller Ruhe operiren, ohne einen ungünstigen Einfluss des Rohrzuckers befürchten zu müssen.

Ueber die Trennung des Nitroglycerins von der Nitrocellulose. Nach Untersuchungen von Nobel entsteht durch Auflösen von minder-nitrirter Cellulose (Collodiumwolle) in Nitroglycerin ein gelatineartiger Explosivstoff (Spreng-Gelatine, Gelatin-Dynamit). Bei der chemischen Untersuchung derartiger Gemenge von Nitroglycerin und Nitrocellulose liegt die Schwierigkeit der Trennung nicht so sehr in dem gleichen

*) Diese Zeitschrift **16**, 121; **17**, 231.
**) Chem. Centralblatt 1878, 409.

Verhalten der beiden Nitropräparate gegen viele Lösungsmittel, sondern vielmehr in der innigen Adhäsion jener Körper unter einander und in der Schwierigkeit, den einen derselben von dem anderen vollständig durch einfache Lösung zu trennen. Selbst die stärksten Sorten der Schiessbaumwolle enthalten bekanntlich nicht unbedeutende Mengen von Bi- und Mono-Nitrocellulose und sind demnach bei der Mischung mit Nitroglycerin mehr oder weniger zu theilweiser Gelatinirung geneigt.

Während nun bei einem nicht gelatinirten Gemenge von Nitroglycerin und Nitrocellulose eine continuirliche Extraction mit Chloroform in der Regel hinreicht, um eine quantitative Trennung des in Lösung gehenden Nitroglycerins von der zurückbleibenden Nitrocellulose zu bewirken, so greift das Chloroform hingegen gelatinirte Gemenge nur sehr langsam, oberflächlich und unvollständig an — offenbar darum, weil durch Extraction des Sprengoeles von der Oberfläche des Präparates an dieser sehr bald ein Collodiumhäutchen zurückbleibt, welches die innenliegenden Partien vor weiterem Angriffe schützt.

In diesem Falle ist F. Hess*) durch die folgende Methode noch jedesmal zu einer leichten und quantitativen Trennung gelangt.

Das mehr oder weniger gelatinöse Gemenge wird bei einer Temperatur zwischen 40° und 50° C. mit dem etwa 20fachen Gewichte von wasserfreiem Methyl-Alkohol unter zeitweiliger Ersetzung verdunsteten Alkohols und unter öfterem Umrühren und Durchkneten digerirt. Das ganze Nitroglycerin und ein sehr bedeutender Theil der Nitrocellulose (offenbar vorwiegend niedere Nitrirungsstufen enthaltend) geht in Lösung, während ein Rest (höher nitrirte Partien und etwa vorhandene unnitrirte Cellulose) in der Form loser, häutiger Gebilde zurückbleibt.

Handelt es sich nicht um eine Trennung der einzelnen Bestandtheile der Nitrocellulose von einander, sondern nur um Trennung des Sprengoeles von der letzteren, so versetzt man die das Ungelöste noch enthaltende Flüssigkeit mit einem Ueberschusse von Chloroform, durch welchen die in Lösung gegangenen Partien der Nitrocellulose sofort wieder in Form schleimiger Massen gefällt werden.

Nachdem sich der Niederschlag gesetzt hat, wird durch ein bei 100° C. getrocknetes und gewogenes Leinenläppchen filtrirt, mit Chloroform unter beständigem Durchkneten des Filter-Niederschlages (mit

*) Mittheilungen über Gegenstände des Artillerie- und Genie-Wesens. Vom Verfasser eingeschickt.

einem Glasstabe) gewaschen und das Filter, nachdem man es bei 100° C. getrocknet hat, wieder gewogen. Die Gewichtszunahme des Filters gibt die Menge der gesammten Nitrocellulose, während jene des Nitroglycerins aus der Holzgeist und Chloroform enthaltenden Lösung durch langsame Verdunstung unter den schon bekannten Cautelen bestimmt wird.

Die Analyse eines solchen, aus 93 Gewichtstheilen Nitroglycerin und aus 7 Gewichtstheilen löslicher Nitrocellulose combinirten, in der Dynamit-Fabrik zu Zamky erzeugten Gemenges ergab:

Nitroglycerin . . .	92,53,
Nitrocellulose . . .	7,61,
Wasser	0,15,
zusammen	100,29 %,

woraus hervorgeht, dass die hier empfohlene Methode für technische Zwecke hinlänglich genaue Resultate gibt.

Ob und in wie weit sie sich auch zu einer Fractionirung der Nitrocellulose, insbesondere der verschiedenen Sorten von Schiessbaumwolle verwenden lässt, müssen fernere Versuche lehren.

Allgemeine Methode zur Analyse des Pflanzengewebes. Wenn man ein Pflanzengewebe mit den neutralen Lösungsmitteln erschöpft hat, so ist es nach den Untersuchungen von E. Frémy*) noch immer wesentlich aus folgenden Substanzen zusammengesetzt: 1. Cellulose (Paracellulose, Metacellulose), 2. Vasculose, 3. Cutose, 4. Pectose, 5. pectinsaurem Kalk, 6. stickstoffhaltigen Materien und 7. verschiedenen mineralischen Stoffen.

Die zelligen Substanzen sind dadurch charakterisirt, dass sie sich in Schwefelsäurebihydrat farblos lösen unter Bildung von Dextrin und Zucker; dass sie von den Lösungen der Alkalien nicht merklich verändert werden, und dass sie den energischen Oxydationsmitteln lange Widerstand leisten.

Das bekannte Schweitzer'sche Reagens, eine Lösung von Kupferoxyd in Ammon, lässt unter den zelligen Substanzen wenigstens 3 verschiedene Varietäten constatiren, die Frémy mit besonderen Namen belegt hat.

a. Die Cellulose. Darunter versteht Frémy nach dem Vorgange von Payen, diejenige zellige Materie, welche sich unmittelbar

*) Compt. rend. 83, 1136.

in dem Kupferreagens löst. Sie bildet grossentheils die Haare der Samen der Baumwollstaude und das Zellgewebe gewisser Früchte.

b. Paracellulose. Sie löst sich erst nach der Behandlung mit Säuren in dem Kupferreagens und bildet das Zellgewebe gewisser Wurzeln und die Epidermal-Zellen der Blätter.

c. Die Metacellulose. Sie löst sich gar nicht in dem Kupferreagens, selbst nicht nach vorheriger Behandlung mit Säuren, kommt hauptsächlich in dem Gewebe der Pilze und Flechten vor und stimmt mit Braconnot's Fungin überein.

Bei der Analyse der Pflanzengewebe lässt Frémy, um die erste Varietät der Cellulose zu bestimmen, das Kupferreagens direct auf dieselben einwirken; zur Bestimmung der zweiten wendet er das Reagens erst nach vorheriger Behandlung des Gewebes mit Säuren an und gewinnt die dritte durch Behandeln mit Schwefelsäurebihydrat, worin sie sich auflöst.

Um in einem Pflanzengewebe die Gesammtmenge der zelligen Substanzen zu bestimmen, lässt Frémy sogleich Schwefelsäurebihydrat darauf einwirken, welches sämmtliche Cellulose auflöst. Die Vasculose ist diejenige Substanz, aus welcher zum grossen Theil die Gefässe und Tracheen bestehen. Sie begleitet gewöhnlich die zelligen Substanzen, unterscheidet sich aber von ihnen durch ihre Zusammensetzung und Eigenschaften. Die Vasculose enthält mehr Kohlenstoff und weniger Wasserstoff als die Cellulose und ist der Stoff, welcher die Zellen und Fasern unter einander verbindet. Zuweilen tritt sie aussen am Gewebe in der Form einer festen hornartigen Haut auf. Die Vasculose repräsentirt den schweren Theil der holzigen Gewebe, kommt reichlich in den harten Hölzern und in den steinigen Concretionen der Birnen vor; die Schalen der Wall- und Haselnüsse ebenso die Steine der Aprikosen enthalten mehr als die Hälfte ihres Gewichtes davon.

Die Vasculose löst sich nicht in Schwefelsäurebihydrat und in dem Kupferreagens, auch nicht unter gewöhnlichem Druck in Alkalien, wohl aber in letzteren, wenn man höheren Druck anwendet. Sie löst sich rasch in Oxydationsmitteln, wie Chlorwasser, unterchlorigsaure Verbindungen, Salpetersäure, Chromsäure, Hypermanganate etc. Diese Oxydationsmittel verwandeln die Vasculose, bevor sie sie lösen, in eine harzige, in Alkalien lösliche Säure.

Auf dieses gesammte Verhalten gründet Frémy seine Bestimmung der Vasculose. Um sie von den zelligen Substanzen zu trennen, lässt

der Verf. auf das Pflanzengewebe Schwefelsäurebihydrat einwirken, welches die letzteren löst, nicht aber die Vasculose. Das Kupferreagens verhält sich ebenso.

Will man dagegen die Vasculose lösen, um die zelligen Substanzen direct zu wägen, so behandelt man das Gewebe in der Kälte mehrere Stunden lang mit durch ihr gleiches Volumen Wasser verdünnter Salpetersäure, welche die zelligen Substanzen nicht merklich angreift, während sie die Vasculose in eine in Alkalien lösliche gelbe Harzsäure überführt. Man lässt daher nach der Behandlung mit Salpetersäure Kalilauge einwirken und behält dann im Rückstande die zelligen Substanzen rein zurück.

Die Cutose. Dieser Name bezeichnet die feine, durchsichtige Haut, womit alle Aussentheile der Pflanzen überzogen sind. Eine Verbindung mit der Vasculose ist das, was Chevreul unter dem Namen Suberine beschrieben hat. Die Cutose besitzt einige mit der Vasculose gemeinschaftliche Eigenschaften; sie widersteht nämlich, wie diese, der Einwirkung des Schwefelsäurebihydrats, aber sie unterscheidet sich von ihr durch ihre Löslichkeit in verdünnten Lösungen von reinen und kohlensauren Alkalien bei gewöhnlichem Druck. Sie enthält mehr Wasserstoff und Kohlenstoff als die Vasculose und liefert mit Salpetersäure behandelt Korksäure, was die Vasculose nicht thut.

Bei der Bestimmung der Cutose, oder bei der Trennung derselben von den zelligen Substanzen und der Vasculose, wendet Frémy zuerst das Kupferreagens an und darauf Kalilauge bei gewöhnlichem, später bei höherem Druck. Im ersten Stadium lösen sich die zelligen Substanzen, im zweiten die Cutose und im dritten die Vasculose.

Die Pectose, welche gewöhnlich im Zellgewebe der Früchte und Wurzeln vorkommt, löst sich nicht im Wasser, wird aber durch Behandlung mit verdünnten Säuren löslich und in Pectin verwandelt. Um sie zu erkennen und selbst quantitativ zu bestimmen, braucht man nur das organische Gewebe warm mit verdünnter Salzsäure zu digeriren. Hierbei entsteht Pectin, welches sich löst und durch Weingeist niedergeschlagen werden kann.

Der pectinsaure Kalk dient dazu, die Zellen, wie z. B. beim Mark gewisser Bäume, unter einander zu verbinden. Man erkennt ihn daran, dass das Gewebe durch Säuren sofort auseinander fällt und die Zellen frei werden.

Zur Bestimmung des pectinsauren Kalks behandelt Frémy die Ge-

webe mit kalter verdünnter Salzsäure, welche den Kalk löst und die Pectinsäure ungelöst zurücklässt. Letztere zieht man aus dem Rückstande mit verdünnter Kalilauge aus und zersetzt das pectinsaure Kali mit Säuren.

Stickstoffhaltige Körper und ebenso die unorganischen Salze bestimmt man nach den gebräuchlichen Methoden.

Als Beispiel einer derartigen Untersuchung diene das complicirteste Gewebe, nämlich das des Holzes, worin gleichzeitig die zelligen Substanzen, die Vasculose, Cutose, Pectose und der pectinsaure Kalk vorkommen.

1. Kalte verdünnte Salzsäure zersetzt den pectinsauren Kalk und macht die Pectinsäure frei, welche man dann leicht durch Alkalien ausziehen kann.

2. Heisse, verdünnte Salzsäure verwandelt die Pectose in Pectin, welches durch Weingeist niedergeschlagen wird.

3. Kupferoxyd-Ammoniak löst die Cellulose auf.

4. Kochende Salzsäure macht die Paracellulose in dem Kupferreagens löslich.

5. Schwefelsäurebihydrat löst die gesammten zelligen Substanzen auf.

6. Heisse verdünnte Kalilauge löst die Cutose auf.

7. Kalilauge löst unter Druck die Vasculose auf.

8. Verdünnte Salpetersäure macht die Vasculose in Alkalien löslich.

Zur Bieranalyse. Skalweit*) empfiehlt bei jeder Bieranalyse die Beobachtungen im Polarisationsapparat nicht zu versäumen. Die Kohlenhydrate des Biers, welche eine Drehung der Polarisationsebene bewirken, sind die Maltose und das Dextrin, beides stark rechts drehende Körper.

Gehen wir von der ursprünglichen Bierwürze aus und bestimmen den Drehungswinkel (A), lassen das Bier jetzt vergähren und beobachten wieder den Drehungswinkel (B), so lässt sich von vornherein sagen, dass (B) kleiner sein wird als (A) und zwar je weiter die Gährung vorschreitet, desto mehr wird der Winkel abnehmen.

Ebenso nimmt jedoch auch mit der fortschreitenden Gährung die Menge des Extracts im Biere ab und es darf entschieden als interes-

*) Aus dem Jahresbericht pro 1877/78 des Untersuchungsamts für Nahrungsmittel etc. in Hannover. Vom Verf. eingeschickt.

sant betrachtet werden, dass dieselbe genauen Schritt hält mit der Abnahme des Drehungswinkels und zwar so, dass die Coëfficienten

$$\frac{A}{E} = \frac{B}{E'} = \frac{C}{E''}$$

gleich sind, wobei A, B, C die jedesmaligen Drehungswinkel und E, E', E'' die dazu gehörigen Extractmengen darstellen. Wenn auch diese Arbeiten noch nicht beendigt sind, so glaubt Skalweit hieraus doch ableiten zu können, dass die weniger stark drehende Maltose leichter vergährt als das Dextrin im Bier, und zwar so, dass mit der durch den letzten Umstand bedingten Zunahme des Drehungs-Coëfficienten, die Abnahme des mit stärkerem Drehungs-Vermögen ausgestatteten Dextrins gleichen Schritt hält. Jedenfalls wird ein Bier, welches aus Zucker und Glycerin dargestellt ist, im Polarisationsapparat nach der ersten Beobachtung bereits verdächtige Zahlen geben und dadurch den einzuschlagenden Gang der Analyse angeben.

Zur Prüfung der aetherischen Oele auf Verfälschung. Skalweit*) macht bei der Prüfung der aetherischen Oele auf Verfälschung mit Alkohol und geringeren Oelen auf folgende Punkte aufmerksam:

Die qualitative Probe auf Alkohol geschieht mit einem Stückchen Rosanilin — die quantitative durch Schütteln mit genügenden Mengen Wasser in einer calibirten mit Glasstöpsel verschlossenen Röhre, und Berechnung der dem Gemisch entzogenen Menge Alkohol aus der im Wasser gelösten.

Durch letztere Behandlung erhält man auch das Oel in reinerem Zustande und ist es daher rathsam, dieselbe stets eintreten zu lassen, bevor man specifisches Gewicht und Siedepunkt bestimmt.

Um noch einige weitere Anhaltspunkte zur Beurtheilung des Oels zu besitzen, empfiehlt der Verfasser regelmässige Messungen der Drehungswinkel. Wenn die letzteren auch bei demselben Oel nicht immer genau dieselben Zahlen geben, so führen sie doch in vielen Fällen auf die richtige Spur, welche Oele etwa als Zusätze genommen sein können; denn die Abweichungen in den Drehungscoëfficienten verschiedener Oele sind sehr bedeutend.

Ich lasse einige von Skalweit mit äusserster Sorgfalt ausgeführte Messungen von verschiedenen Oelen folgen. Die gefundenen Zahlen sind alle nach der Gleichung

*) Aus dem Jahresbericht 1877/78 des Untersuchungsamts für Lebensmittel etc. zu Hannover. Vom Verf. eingeschickt.

$$(\alpha)\,j = \frac{\alpha}{p\,l}$$

auf die specifische Drehung umgerechnet:

Citronen-Oel aus der Apotheke	+ 164°
« « von einem ersten Droguisten	+ 145°
« « von einem Bäcker (nach der Reinigung von Alkohol)	+ 139°
Pomeranzen-Schalen-Oel	+ 64°
Fenchel-Oel	+ 42°
Fichten-Oel	+ 39°
Bergamott-Oel	+ 38°
« «	+ 33°
Myrthen-Oel	+ 24°
Rosmarin-Oel	+ 18°
Cassia-Oel	0°
Provencer Oel	0°
Cajeput-Oel	— 3°
Rosen-Oel	— 7,5°
Lavendel-Oel	— 25°
« «	— 32°
Terpentin-Oel	— 40°
Nelken-Oel	— 96°
Pfeffermünz-Oel	— 105°

IV. Specielle analytische Methoden.

Von

H. Fresenius und **C. Neubauer.**

1. Auf Lebensmittel, Handel, Industrie, Agricultur und Pharmacie bezügliche.

Von

H. Fresenius.

Die mikroskopische Untersuchung des Brunnenwassers ist in dieser Zeitschrift schon früher*) besprochen worden. Neuerdings hat C. O. Harz**) wieder auf ihre grosse Wichtigkeit aufmerksam gemacht und ausführliche Anleitung zur Ausführung derselben gegeben.

Zur Bestimmung des Essigsäuregehaltes im Essig. Bekanntlich haben R. Fresenius und H. Will vor längerer Zeit eine Methode der Acidimetrie empfohlen, welche auf der Bestimmung der Kohlensäure

*) Vergl. diese Zeitschrift **10**, 441; **16**, 359.

) Zeitschr. f. Biologie **12, Heft 1 und Zeitschr. d. allgem. österr. Apothekervereins **14**, 353.

beruht, die durch eine gewogene Menge der zu prüfenden Säure aus doppeltkohlensaurem Natron ausgetrieben wird. Die Verfasser haben die Ausführung des Verfahrens und seine Anwendung zur Essigprüfung damals in einem besonderen Werkchen genau beschrieben.*)

Ganz dieselbe Methode der Essigprüfung empfiehlt neuerdings Hermann Vohl.**) Er bedient sich nicht des ursprünglichen Apparates von Fresenius und Will, sondern eines etwas modificirten, hinsichtlich dessen ich auf seine Abhandlung verweise.

Auch C. Jehn***) empfiehlt dasselbe Verfahren der Essigprüfung mit der Abänderung, dass die entwickelte Kohlensäure nicht dem Gewichte nach (durch den Gewichtsverlust des Entwickelungsapparates) ermittelt, sondern — nach Scheibler's Vorgang — gemessen wird. — Ich mache darauf aufmerksam, dass diese letztere Modification des Verfahrens nur dann zuverlässige Resultate zu liefern vermag, wenn dabei eine Correction für die aus der Flüssigkeit durch Schütteln nicht zu entfernende Kohlensäure angebracht wird, wovon Jehn nichts erwähnt.

Zur maassanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure im Superphosphat und Spodium mittelst Uranlösung. Anton Pavec†) hat directe Versuche angestellt über die Zuverlässigkeit der Methode, Phosphorsäure mittelst Uranacetat im Superphosphat und Spodium zu titriren. Er fand immer weniger Phosphorsäure, als durch Gewichtsanalyse, wenn der Titer auf phosphorsaures Natron gestellt wurde. Von dem Hauptgesetz der Maassanalyse: «Der Titer wird unter denselben Umständen bestimmt, unter welchen die Analyse ausgeführt wird» ausgehend trennte er einen Theil Superphosphat durch ein Sieb, bestimmte darin die Phosphorsäure gewichtsanalytisch und stellte dann die Uranlösung auf dieses Superphosphat. Seit der Zeit erhält er sehr zuverlässige Resultate. Als Beweis dienen 3 Analysen.

	Maassanalytisch:	Gerichtschemiker Dr. Kohlrausch gewichtsanalytisch:
I.	15,4 %	15,32 %.
II.	15,4 «	15,5 «
III.	17,8 «	17,87 «

*) Neue Verfahrungsweisen zur Prüfung der Pottasche und Soda, der Aschen, der Säuren, insbesondere des Essigs und Braunsteins, auf ihren wahren Gehalt und Handelswerth. Für Chemiker, Pharmaceuten, Techniker und Kaufleute lediglich nach eigenen Versuchen bearbeitet von Dr. R. Fresenius und Dr. H. Will. Heidelberg Verlag von C. F. Winter 1843.

) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **10, 1807.

***) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **10**, 2108.

†) Listy Chemické **1**, 313.

Auf ähnliche Weise findet eine Uebereinstimmung statt zwischen den Resultaten des Verfassers und denjenigen (nach anderen Methoden ausgeführten) der Versuchsstationen von Prof. Schafařik und Prof. Bělohoubek, so dass die Differenz niemals 0,2% übersteigt. Bei Spodium wurden ähnliche Resultate erhalten, wenn der Titer auf Spodiumpulver gestellt war. Der Verfasser macht darauf aufmerksam, wie wichtig die Bereitung der Blutlaugensalzlösung für die Erkennung des Endpunktes beim Titriren ist. Bekanntlich ist bei den oberflächlich verwitterten Krystallen die Reaction niemals scharf; deshalb nimmt er jetzt immer einen grösseren Krystall, löst den oberflächlichen Theil in Wasser auf, giesst ab, und benutzt erst die Lösung des inneren, unverletzten Krystalltheiles. Die Lösung muss möglichst schwach sein, täglich frisch bereitet werden und darf nicht an der Sonne stehen.

Aehnliche vorsichtige Behandlung erfordert die Uranlösung. An der Sonne, zumal in einer engen Bürette, scheidet sich daraus ein bräunlicher Niederschlag ab, welcher nach längerem Verweilen im Dunkeln oder in der Kälte wieder verschwindet. Deshalb soll die Lösung im Dunkeln aufgehoben werden. Aber auch dann ändert sich nach 2—3 Monaten der Titer.

Ueber die Bestimmung der Alkalien in Pflanzenaschen hat Rich. Hornberger*) Mittheilung gemacht. Die quantitative Bestimmung der Alkalien in Pflanzenaschen gründet sich bekanntlich darauf, dass alle übrigen Aschenbestandtheile aus der Lösung der Asche entfernt werden, dergestalt, dass nur Kali und Natron zurückbleiben. Diese werden gewöhnlich als Chlormetalle gewogen, die Menge des vorhandenen Chlor-Kaliums bestimmt man mittelst Platinchlorids und bringt die Differenz als Chlornatrium in Rechnung.

Die in den agriculturchemischen Laboratorien ziemlich allgemein übliche Methode zur Entfernung der übrigen Aschenbestandtheile**) — welche darin besteht, dass man die Lösung, nachdem durch Chlorbaryum die Schwefelsäure ausgefällt ist, mit Ammon, kohlensaurem Ammon und etwas oxalsaurem Ammon versetzt und einige Zeit bei gelinder Wärme digerirt, hierauf filtrirt, abdampft, die Ammonsalze verjagt, den Rückstand mit Oxalsäurelösung übergiesst, abdampft, glüht, das Uebergiessen

*) Landwirthschaftl. Versuchsstationen Bd. 20. Vom Verfasser eingesandt.

**) E. Wolff: „Anleitung zur chemischen Untersuchung der landwirthschaftlich wichtigen Stoffe, 1876, p. 17 und 163.

mit Oxalsäure, Abdampfen und Glühen wiederholt, die Masse mit Wasser auskocht, mit heissem Wasser auswäscht, das Filtrat mit Salzsäure abdampft und nun den Rückstand nach gelindem Glühen als Chloralkalien wägt, — bürgt jedoch nicht in allen Fällen für absolut richtige Resultate, da das Filtrat des durch Ammon, kohlensaures Ammon und oxalsaures Ammon hervorgebrachten Niederschlags nicht völlig frei von Phosphorsäure ist.

Es beruht dies ohne Zweifel auf einer partiellen Wechselzersetzung des phosphorsauren Kalkes mit dem im Ueberschuss vorhandenen kohlensauren Ammon derart, dass Calciumcarbonat und Ammoniumphosphat gebildet werden, welch' letzteres in Lösung geht.

Um diese Erscheinung näher zu prüfen und den alterirenden Einfluss kennen zu lernen, welchen dies Verhalten auf die Resultate der Alkalienbestimmung ausüben kann, stellte der Verfasser eine Reihe von Versuchen an. Hierbei verfolgte er zuerst den Zweck, zu ermitteln, wie hoch sich die relativen Mengen dieser in Lösung gegangenen Phosphorsäure unter gewöhnlichen Verhältnissen belaufen, um alsdann daraus einen Schluss auf die Grösse des Fehlers ziehen zu können, welchen das in Rede stehende Verfahren zu verursachen geeignet ist.

Hornberger verfuhr in der Weise, dass er Lösungen von phosphorsaurem Natron, Chlorkalium (Chlormagnesium), Ammon, kohlensaurem Ammon und oxalsaurem Ammon in verschiedenen Mengenverhältnissen, jedoch immer so, dass der Kalk mehr als ausreichte, um die vorhandene Phosphorsäure zu binden, zusammenbrachte, einige Stunden in der Wärme stehen liess, hierauf abfiltrirte und das Filtrat mit Chlormagnesiummixtur versetzte.

Die Resultate dieser Versuche zeigen, dass in allen Fällen, wo phosphorsaurer Kalk mit kohlensaurem Ammon, auch bei Gegenwart von freiem Ammon, in der Wärme einige Zeit in Berührung bleibt, geringere oder grössere Mengen Phosphorsäure in Lösung geben, welche sogar die Höhe von 20 % der gesammten Phosphorsäure erreichen können. Unzweifelhaft geschieht dies in Folge einer stattgehabten Umsetzung, und zwar sind diese Mengen um so grösser, je grösser der relative Ueberschuss an kohlensaurem Ammon ist. Die speciellen Versuchsresultate sind im Original in einer Tabelle zusammengestellt. Das Gesammtergebniss fasst Hornberger (unter Voraussetzung gleicher Quantitäten von Kalk und Phosphorsäure) folgendermaassen zusammen: Bei gleichem Ammongehalt steht die Menge der in gelöste Form übergeführten Phosphor-

säure zu derjenigen des zugesetzten kohlensauren Ammons in nahezu directem Verhältniss, sie steigt und fällt mit dieser. Bei gleichem Gehalt an kohlensaurem Ammon steht die Menge der löslich gewordenen Phosphorsäure zu der anwesenden Menge Ammon in nahezu umgekehrtem Verhältniss, jene steigt, wenn diese fällt, und umgekehrt.

Um den Nachweis zu liefern, dass die in genannter Weise in Lösung gegangene Phosphorsäure auch wirklich die Alkalien bis zur Wägung der letzteren begleite, wurden mehrere Versuche in oben beschriebener Weise unter Zusatz von etwas Chlorkalium ausgeführt, die Filtrate von den Kalkniederschlägen in zwei gleiche Hälften getheilt, in der einen Hälfte die Phosphorsäure bestimmt, mit der andern in der eingangs beschriebenen Weise zur Bestimmung der Alkalien verfahren. Letztere wurden nach dem Wägen in Wasser gelöst und die Phosphorsäure darin bestimmt. Es fand sich hier in der Mehrzahl der Fälle die ganze in der ammoniakalischen Lösung enthalten gewesene Menge Phosphorsäure wieder; nur selten waren in dem nach dem Auskochen der geglühten Masse bleibenden Filterrückstand geringe Antheile der Phosphorsäure nachzuweisen.

Letztere Bestimmungen wurden mit Rücksicht auf etwa enstandene Pyrophosphate mittelst der Molybdänmethode ausgeführt, wobei die im Reagens befindliehe Salpetèrsäure zugleich dazu diente, durch die Digestion in der Wärme allmählich die Zurückverwandlung der Pyrophosphate in die Salze der dreibasischen Phosphorsäure zu veranlassen.

Angesichts obiger Thatsachen dürfte es sich empfehlen, das Verfahren der Alkalienbestimmung dahin abzuändern, dass zuerst nur mit Ammon zu fällen, der phosphorsaure Kalk abzufiltriren und dann das Filtrat mit kohlensaurem Ammon und oxalsaurem Ammon zu behandeln wäre, wodurch in Rede stehender Fehler (selbstverständlich vorausgesetzt, dass genügend Kalk vorhanden), wie sich der Verfasser mehrfach überzeugte, vermieden wird.

---

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

C. Neubauer.

Quantitative Bestimmung des Eisens in organischen Stoffen wie Harn, Fleisch, Koth etc. E. W. Hamburg*) bediente sich zur Bestimmung des Eisens in organischen Stoffen der folgenden Methode.

*) Zeitschrift f. physiol. Chemie **2**, 197.

Die zu untersuchende Substanz wurde in einer Platinschale auf dem Wasserbade möglichst zur Trockne eingedampft, dann vollständig verkohlt, die Kohle mit rauchender Salzsäure übergossen und auf dem Wasserbade erwärmt, um etwa vorhandenes kieselsaures Eisen aufzuschliessen. Hierauf wurde die Kohle auf ein aschenfreies schwedisches Filter gebracht und mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction ausgewaschen, dann vom Filter wieder in die Platinschale herübergespült und mit einer kleinen Menge verdünnter Schwefelsäure übergossen, damit sich bei dem nachfolgenden Veraschen nicht etwa Eisenchlorid verflüchtige. Die Flüssigkeit wurde nun auf dem Wasserbade soviel als möglich concentrirt und die Kohle hierauf vollständig verbrannt.

Zu der Asche wurde das früher erhaltene Filtrat hinzugegossen, dasselbe nach Zusatz von Schwefelsäure auf dem Wasserbade möglichst vom Wasser befreit, dann zuerst die Schwefelsäure durch vorsichtiges Erhitzen und unter Vermeidung des Spritzens verjagt und zuletzt der Rückstand nochmals geglüht, um alle bei dem Verkohlen unverbrannt gebliebene organische Substanz vollends zu zerstören. Es wird dabei schwer lösliches Eisenoxyd gebildet; um dasselbe aufzulösen hat sich Verf. mit bestem Erfolge des von A. Mitscherlich*) als bestes Lösungsmittel für das Eisenoxyd empfohlenen Gemisches von acht Gewichtstheilen concentrirter Schwefelsäure mit drei Gewichstheilen Wasser bedient.

Das Eisenoxyd löst sich vollständig, wenn die verdünnte Schwefelsäure bis zum Sieden erhitzt wird. Harn und Fleisch lieferten bei diesem Verfahren immer klare oder doch nicht so trübe Lösungen, dass sie nicht zum Titriren geeignet gewesen wären. Die Kothasche dagegen lieferte so viel schwefelsauren Kalk, dass es nöthig war, diesen vorher abzufiltriren; derselbe wurde auf dem Filter bis zum Verschwinden der sauren Reaction mit heissem Wasser ausgewaschen.

Die Lösung wurde nun in den Kolben gebracht, in welchem die Reduction mit schwefliger Säure vorgenommen werden sollte. Da sich bei Vorversuchen ergab, dass auch Kautschukstöpsel durch die schweflige Säure angegriffen werden und abbröckeln, so wurden doppelt tubulirte Kolben mit eingeschliffenen Gasleitungsröhren verwendet, welche von der Firma Greiner & Friedrichs in Stützerbach in vorzüglicher Ausführung hergestellt waren. Das eine Rohr, durch welches die Kohlensäure eingeleitet wurde, befand sich im oberen Quadranten des Kolbens und war so kurz, dass es nicht in die Flüssigkeit eintauchte,

*) Journ. f. prakt. Chemie **81**, 110 (1860).

sondern nur bis an die Oberfläche der Flüssigkeit reichte. Das andere Rohr, im Halse des Kolbens, durch welches die Gase entweichen, war so weit (beiläufig 6 *mm*), dass es nicht durch Flüssigkeitstropfen ganz angefüllt werden konnte, was einen Verlust an Lösung hätte zur Folge haben müssen, und stieg 25 *cm* senkrecht in die Höhe, damit in dasselbe gerissene Flüssigkeit wieder zurückfliessen konnte. In der angegebenen Höhe war das Rohr wieder senkrecht nach unten gebogen und tauchte mit der unteren Mündung in vorgelegte Flüssigkeit, sodass keine Luft in den Kolben dringen konnte. Die Kolben fassten $^1/_2$ *l*.

Nachdem die Lösung aus der Schale vollständig in den Kolben übergefüllt war, wurde eine genügende Menge schwefliger Säure zugegossen, dann wurden die Röhren eingesesetzt, und während die Flüssigkeit nahezu beim Siedepunkt gehalten wurde, ein lebhafter Kohlensäurestrom durch den Kolben geleitet. Da die Kohlensäure, welche aus Salzsäure und Marmor entwickelt wurde, manchmal Spuren von Schwefelwasserstoff enthält, so wurde sie erst mit schwefelsaurem Kupfer und dann mit kohlensaurem Natron gewaschen. Die völlige Vertreibung der schwefligen Säure nahm immer mehrere Stunden in Anspruch. Um den Zeitpunkt zu erkennen, in welchem diese erreicht war, wurde das entweichende Gas zuletzt durch eine stark verdünnte Chamäleonlösung geleitet. Aendert sich der Farbenton dieser Lösung auch nach längerer Zeit (ungefähr 20 Minuten) nicht mehr, was man durch Vergleichen mit einer zweiten neben die erste gestellten gleich concentrirten Chamäleonlösung erkennt, so ist die schweflige Säure sicher vollständig entfernt. Dass dies wirklich geschieht, ist durchaus nöthig, da selbst anscheinend sehr geringfügige Reste von schwefliger Säure in der Flüssigkeit erhebliche Fehler in die Bestimmung des Eisens einführen.

War die Flüssigkeit im Kohlensäurestrom erkaltet, so wurden die in den Kolben reichenden Rohrstücke mit Wasser, aus dem die Luft durch Kochen entfernt war, abgespritzt und die Titrirung mit Chamäleonlösung vorgenommen. Der Harn wurde mit einer Lösung titrirt, die ungefähr 0,5 *g* übermangansaures Kali in 2 *l* enthielt; zur Titrirung der (eisenreicheren) Faeces kam eine dreimal so starke Lösung in Verwendung. Der Titer dieser Lösung wurde gegen eine Lösung einer abgewogenen Menge reinen Eisens (Blumendraht, von dessen Gewicht 0,4 % für Kohlenstoff in Abzug gebracht wurde)*) in reiner Schwefelsäure festgestellt und ebenso von Zeit zu Zeit controlirt.

*) Fresenius, Anleit. zur quant. chem. Analyse, 6. Aufl. 1, 276, (1876).

Hebt man die Eisenlösung gut verschlossen auf, so ändert sie ihre Concentration nicht und sie kann wiederholt zur Titerstellung benutzt werden. Der Fehler, der durch eine theilweise Oxydation des Eisenoxyduls in der Lösung entstehen würde, wurde dadurch beseitigt, dass die zur Titerstellung benutzte Portion der Lösung nach dem beschriebenen Verfahren immer erst mit schwefliger Säure behandelt wurde. Die auf diese Weise gewonnenen Zahlen waren immer absolut genau. Den Eintritt der Endreaction hat Verf. da angenommen, wenn die Flüssigkeit dauernd schwach rosenroth blieb. Von der verbrauchten Chamäleonlösung zog er dasjenige Volumen (1—2 Tropfen) ab, welches nöthig war, um ein gleiches Volumen Wasser ebenso schwachroth zu färben, wie die Flüssigkeit, in welcher das Eisen betimmt wurde.

Eisenfreie Schwefelsäure konnte durch Destillation englischer Schwefelsäure hergestellt werden. Zur Gewinnung eisenfreier Salzsäure hat sich Verf. des vorzüglichen Verfahrens von Otto*) bedient, bei welchem 10 Theile concentrirte Salzsäure mit 6 Theilen Chlorcalcium schwach erwärmt werden und das entweichende Chlorwasserstoffgas nach dem Waschen mit Wasser aufgefangen wird. Bei längerem Aufbewahren in Glasgefässen wird die Salzsäure wieder eisenhaltig. Auf Eisen geprüft wurden die Säuren mit Sulphocyankalium und zwar unter Zusatz reichlicher Mengen des Reagens'.

Von der Zuverlässigkeit der beschriebenen Methode hat sich der Verf. durch häufig angestellte Controlversuche überzeugt, in welchen er zu Harn, dessen Eisengehalt er ermittelt hatte, eine abgewogene Menge einer Eisenlösung von bekanntem Gehalte hinzufügte und das gesammte Eisen nochmals bestimmte, wobei er in allen Fällen höchst genaue Resultate erhielt.

Ueber einen eigenthümlichen Albuminkörper im Harn. Ein neuer Beitrag zu der Frage: Fällt das Eiweiss saurer Urine in der Siedehitze nothwendig aus?

Schon vor nahezu 30 Jahren machte Bence Jones die Mittheilung, dass das Eiweiss in einem stark sauren Harne in der Siedehitze nicht immer coagulire. Dieser offenbar wenig bekannt gewordenen und mithin auch wenig beachteten Mittheilung fügt Paul Fürbringer**) jetzt drei andere Fälle hinzu, bei welchen der kochende Harn klar blieb und erst auf Zusatz von Essig- oder Salpetersäure die Coagulation er-

*) Otto Lehrb. der anorg. Chemie, 4. Aufl. 1. Abth. 690, 1863.

**) Berliner klin. Wochenschr. 1878 No. 7; vom Verfasser eingeschickt.

folgte. Bei der hohen Wichtigkeit, welche diese von Fürbringer beobachteten Fälle für die sichere Prüfung eines Urins auf Albumin haben, gebe ich die Beschreibung derselben mit seinen eigenen Worten wieder:

»Der erste Fall betrifft ein junges chlorotisches Mädchen, die einen blassen, völlig klaren, deutlich sauren Harn entleerte, der beim Kochen durchaus klar blieb, nach Zusatz eines einzigen Tropfens verdünnter Essigsäure eine beträchliche flockige Fällung darbot. Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure bewirkte nur eine geringe, kaum flockige Trübung.«

»Im zweiten Fall handelte es sich um einen erwachsenen Mann mit ausgesprochenen nephritischen Symptomen, dessen Harn durch blasse und körnige Cylinder, sowie Rundzellen und Detritus getrübt war. Ueber das Filtrat desselben finde ich folgende eigene Notizen: «Rothgelb, stark sauer, ohne abnormen Geruch; beim Sieden erfolgt leichte Trübung, die durch wenig Salpetersäure flockig umgewandelt, kaum vermehrt wird, während Zusatz von Salpetersäure im Ueberschuss eine namhafte Fällung hervorruft. Dieselbe Menge Eiweiss fällt sofort flockig aus, wenn dem heissen Harn einige wenige Tropfen verdünnter Essigsäure zugefügt werden, während ein Ueberschuss derselben alles schleunigst löst».«

»Der dritte Fall endlich betrifft einen 46jährigen Mann, der sich im Laufe dieses Monates zum ersten Male in der Ambulanz vorstellte. Der Charakter seines Harns erregte insofern Befremden, als das Erhitzen in dem frisch gelassenen klaren Secret nur eine leichte Trübung erzeugte, die auf Zusatz einiger Tropfen verdünnter Essigsäure sofort einer erklecklichen Fällung von Albumin Platz machte. Meine eignen Untersuchungen betreffen die von dem Patienten im Laufe der nächsten Tage auf der Abtheilung entleerten Harnmengen.«

»Am auffälligsten verhielt sich der noch im Laufe des Tages der Aufnahme gesammelte Harn, dessen Reactionen sofort an den 1. und 2. Fall erinnerten. Ohne auffallenden Geruch, gelbroth (№ 5 d. Vogel'schen Scala), normal ponderirt (1018), durch eine geringe Nubecula getrübt, von mässig saurer Reaction gab er seinen reichlichen Gehalt an Albumin weder beim Kochen nach leichtem Ansäuern, mit Salpetersäure zu erkennen, wohl aber bei Zusatz auch nur der geringsten Mengen Essigsäure oder von Salpetersäure in starkem Ueberschuss. Das speciellere Verhalten des Filtrats war folgendes:*)«

*) Jede Probe betrug 20 cc, die Essigsäure wurde unter der Form des offi-

»Einfaches Kochen: Leichte Opalescenz, keine eigentliche Fällung.

1 Tropfen Essigsäure: Die Trübung verwandelt sich in eine sehr beträchtliche flockige Fällung (mindestens 1 % Eiweiss).

Essigsäure im Ueberschuss (1 *cc*): Die Trübung völlig gelöst, keine neue Fällung.

1 Tropfen Salpetersäure: Verwandlung der Opalescenz in vereinzelte zarte, kaum bemerkbare Flöckchen.

Salpetersäure im Ueberschuss (1 *cc*): dieselbe Fällung wie oben.«

»Wird der Harn kalt mit den genannten Reagentien in derselben Menge versetzt und nachträglich bis zum Sieden erhitzt, so resultiren dieselben Erscheinungen;*) nur fällt auf, dass der mit 1 Tropfen Salpetersäure angesäuerte Harn in der Siedehitze klar bleibt und erst bei Abnahme der Temperatur kaum merklich durch kleinste, fedrige Coagula sich trübt.«

»In der Kälte zeigt das Harnfiltrat auf Zusatz von 1 Tropfen Salpetersäure keinerlei Veränderung: erst beim Hinzufügen von einem grossen Ueberschuss dieser Säure oder aber beim Ueberschichten dieser letzteren mit dem Harn gibt sich der starke Eiweissgehalt unter Form einer milchigen Gerinnung resp. eines dichten, breiten Ringes zu erkennen. Zusatz von Essigsäure zum kalten Harn bewirkt natürlich keine Abänderung.«

»Ueberschichten des Harns mit Alkohol erzeugt einen schmalen scharfen Ring an der Berührungsstelle; beim Mischen der beiden Flüssigkeiten entsteht eine leichte Trübung, die durch keine Steigerung der Alkoholmengen vermehrt werden kann. Um sicher zu sein, dass diese Trübung nicht allein durch die ausfallenden Erdphosphate bedingt sei, wurden letztere durch Sodalösung ausgefällt, abfiltrirt, das Filtrat mit Salzsäure bis zur ursprünglichen Acidität titrirt und nun mit Alkohol behandelt. Auch jetzt erschien sowohl Ring als Trübung, wenn auch in geringerem Maasse.«

---

cinellen Acid. acet. dilut., die Salpetersäure unter der des Acid. nitric. pur. verwandt.

*) Nebenbei sei bemerkt, dass, während der mit einigen Tropfen Essigsäure versetzte siedende Harn noch immer einen ziemlich beträchtlichen Niederschlag von Albumin gab, dieselbe geringe Menge der Säure, vor dem Kochen zugesetzt, eine durchaus klare Lösung resultiren liess. Dieses Verhalten eiweisshaltiger Harne (beruhend auf der Umwandlung in durch Kochen nicht coagulirendes Acidalbumin) ist bekannt, dürfte aber in der genannten Prägnanz (Vernichtung der Eiweissreaction in 20 *cc* durch wenige Tropfen verdünnter Essigsäure!) eine bemerkenswerthe Seltenheit darbieten.

»Offenbar musste als Grund dieses eigenthümlichen Verhaltens des Harns gegen Hitze, Säuren und Alkohol die Gegenwart zweier Eiweisskörper oder doch wenigstens zweier Modificationen der Albumingruppe angenommen werden. Von diesen war die eine durch das gewöhnliche Harneiweiss d. h. harnsalzhaltiges Serumalbumin repräsentirt und in Spuren (welche beim Erhitzen und durch Alkohol zum Ausfall gebracht wurden) vorhanden, während die andere durch einen diesem zwar sehr nahe stehenden*), aber durch die Nichtfällbarkeit im sauren Harn beim Kochen und Löslichkeit in Alkohol von ihm verschiedenen Albuminkörper vertreten war, der den bei weitem grössten Antheil an der Albuminurie ausmachte.«

»Es gelang sehr leicht, die beiden Albumine zu trennen, wenn man den kochenden und mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzten Harn (die opalescirende Flüssigkeit ging ohne diesen Zusatz zum grössten Theil als solche durchs Filter) filtrirte. Man erhielt dann im Filtrat den zweiten, vom gewöhnlichen Serumalbumin getrennten Körper. Stumpfte man die stark saure Reaction desselben durch genaue Neutralisation der Salpetersäure vermittelst irgend eines Alkalis bis zur ursprünglichen mässig sauren Reaction ab, so konnte selbst andauerndes Kochen auch nicht eine Spur von Eiweiss ausfällen, während auf Zusatz von grösseren

*) Dass dieser Eiweisskörper nicht durch das Paraglobulin Edlefsen's repräsentirt war, konnte leicht durch die Senator'sche Methode (Verdünnung des Harns bis zum spec. Gewicht 1002 und Einleitung von CO_2) erwiesen werden. Es erfolgte allerdings nach mehr als fünfstündigem Einleiten des Gases eine Trübung vom Charakter des Paraglobulins resp. des mit diesem wahrscheinlich identischen Masing'schen Paralbumins (Löslichkeit in NaCl-Lösung, HCl und conc. Essigsäure), allein in so verschwindend kleiner Menge gegenüber dem beträchtlichen Gehalt an unserem Albuminkörper, dass es sich fraglos nur um die fast allen eiweisshaltigen Harnen eigene Quote von Paraglobulin gehandelt hat. Ebenso verbot die Fällbarkeit unseres Eiweisskörpers durch Hitze und Säure die Annahme einer Identität mit der Albuminose Taylor's und Mialhe's, sowie seine Nichtfällbarkeit durch Alkohol die Verwechslung mit den peptonartigen Körpern von Gerhardt und Schultzen u. Riess. Dass jener eigenthümliche Eiweisskörper, den Bence Jones im Harn eines Osteomalacischen fand, und den Kühne als Hemialbuminose beurtheilt, nicht vorgelegen, wie ich anfangs bei Beobachtung der flockigen Trübung beim Erkalten (s. o.) vermuthet, erhellt aus der Persistenz des beträchtlichen Coagulums in der Siedehitze bei Anwendung eines Ueberschusses von Salpetersäure. Endlich kann es sich auch nicht um die „eigenthümliche Proteïnsubstanz", welche Heller in den Harnen von Osteomalacischen fand, handeln, denn diese fällt selbst aus neutralen Harnen aus und wird durch Salpetersäure überhaupt nicht gefällt.

Mengen Salpetersäure, gleichviel ob in der Kälte oder Hitze, mehr und mehr Eiweiss coagulirte, derart, dass selbst grösste Quanta dieser Säure nicht den Niederschlag zu verringern vermochten. Es lag also ein Harn mit allen von Bence Jones (s. o.) für seinen Fall geschilderten Eigenthümlichkeiten vor. Ein einziger Tropfen Essigsäure genügte für 20—30 *cc* des kochenden Filtrats*) zur Ausfällung fast derselben Menge von Albumin, wie sie im ursprünglichen Harn beobachtet worden war, wofern nur dafür Sorge getragen ward, dass sich jede Spur freier Salpetersäure neutralisirt fand. Alkohol vermochte in keiner Menge das gelöste Albumin zum Ausfall zu bewegen. Es entstand zwar bei grossem Ueberschuss eine Trübung, allein dieselbe rührte von der Gegenwart ausgefallener Erdphosphate her, wie die Unmöglichkeit, die Trübung nach Ausfällung der Erdphosphate (in der oben beschriebenen Weise) hervorzurufen, zur Genüge bewies.«

»Die mikroskopische Prüfung des Harnsediments ergab die gewöhnlichen Bestandtheile der Nubecula, ausserdem die Gegenwart spärlicher, durchweg blasser, hyaliner Cylinder, die somit das Bestehen einer renalen Albuminurie sicher stellten.«

»Das am zweiten Tage entleerte Harnquantum zeigte auffallende Veränderungen. Der blasse, leichtere (1013), schwach saure Harn, in dem Cylinder nicht mehr aufzufinden waren, ergab beim Sieden eine ziemlich starke Fällung von flockigem Albumin, welche durch nachträgliches Hinzufügen von Essigsäure nur wenig vermehrt wurde. Auf Zusatz von wenigen Tropfen Salpetersäure zeigten sich im wesentlichen die Eigenschaften eines gewöhnlichen Eiweissharns. Wurde die letztere Säure in ungewöhnlich starkem Ueberschuss zugefügt, so löste sich der grösste Theil des coagulirten Albumins, niemals aber die ganze Menge. Alkoholzusatz bewirkte eine namhafte Fällung; kurz es zeigte sich nach Behandlung des Harns in gleicher Weise, wie am ersten Tage, dass

*) In der Kälte mit Essigsäure und Ferrocyankalium resp. schwefelsaurem Natron versetzt, zeigte das Filtrat dieselben Reactionen beim Kochen, wie gewöhnliche eiweisshaltige Harne; auch in dem Verhalten zur Polarisationsebene sowie in den Farbenreactionen (mit HCl, Fehling'scher Lösung etc.) konnte kein vom Serumalbumin differenter Charakter erschlossen werden. Ebenso zeigte sich der ausgefällte gewaschene und getrocknete Eiweisskörper in jeder Beziehung mit dem Serumalbumin übereinstimmend. Das Verhalten zu Sublimat-, Phosphorsäure- und Weinsäurelösungen konnte aus Mangel an Material nicht geprüft werden, aus demselben Grunde war leider auch die Herstellung eines absolut salzfreien Präparates durch Diffusion unmöglich.

jetzt der Löwenantheil durch das gewöhnliche Harneiweiss und nur eine kleine Quote durch den anderen Albuminkörper repräsentirt war.«

»Am dritten Tage entleerte Patient einen ebenfalls blassen Harn, der nur noch mässige Mengen von Albumin (nach Schätzung zwischen 0,1 und 0,2 %) enthielt und alles unter der Form von salzreichem Serumalbumin; die andere Eiweissmodification war vollkommen geschwunden. Dieses Verhalten des Harns dauert seitdem bis zur Zeit fort (s. o.)«

»In welchem Verhältniss nun unser Eiweisskörper zum Serumalbumin, wie es sich als Hauptbestandtheil des Harneiweisses unter gewöhnlichen Verhältnissen findet, steht, ob es eine Vorstufe oder ein Derivat desselben bildet, oder aber ob es sich nur durch einen differenten Salz- oder Säuregehalt von ihm unterscheidet, das wird sich natürlich, wenn überhaupt, nur auf Grund einer genauesten Untersuchung des völlig salzfreien Präparates ermitteln lassen. Die Herstellung eines solchen hat aber aus den genannten Gründen unterbleiben müssen.«

»Was den Fall Bence Jones' anlangt, der meiner Meinung nach in eine Kategorie mit unseren drei Fällen zu zählen ist, so beurtheilt der Autor selbst seinen Albuminkörper als eine Verbindung von Serumeiweiss mit Salz- resp. Salpetersäure. Diese Verbindung könne sich dann bilden, wenn der Harn eine genügende Menge der genannten Säuren im freien Zustande zur Disposition habe. Sie zeichne sich aus durch ihre Löslichkeit in kaltem wie in kochendem Wasser, durch ihre Unlöslichkeit in kalter oder siedender verdünnter Salpetersäure. Daher komme es, dass »the addition of the nitric acid after the urine is boiled, is sure to prevent the albumen from being overlooked«. Ich muss gestehen, dass diese Hypothese sehr plausibel klingt und durch das Experiment gewiss als richtige Möglichkeit bewiesen werden kann; allein sie kann nicht für unseren dritten Fall zutreffen, wo es sich um ein durch Alkohol nicht fällbares Eiweiss handelt. Eiweissreiche, mit Salz- oder Salpetersäure in den wechselndsten Mengen behandelte Harne, die diesen neuen Albuminkörper nicht enthalten, geben immer ihren Eiweissgehalt durch Coagulation bei Zusatz von Alkoholüberschuss zu erkennen. Bence Jones hat leider den erwähnten Harn weder in seinem Verhalten zu Alkohol noch zu Essigsäure geprüft, so dass die Identität mit unserem Albumin eine offene Frage bleiben muss.«

»Es scheint mir dagegen nicht unwesentlich, auf die frappante Aehnlichkeit des in Frage stehenden Eiweisskörpers mit salzfreiem Serumalbumin hinzuweisen, dessen Lösungen bekanntlich auch weder

durch die Siedehitze, noch durch Alkoholzusatz gerinnen. Die Rolle der Essigsäure würde diesen Vergleich nicht stören, denn gerade diese Säure vermag in sehr verdünntem Zustande den Coagulationspunkt der Albuminlösungen sehr erheblich zu erniedrigen. Freilich fällt auf der anderen Seite die Vorstellung der Gegenwart eines salzfreien Eiweisskörpers inmitten einer recht concentrirten und complicirten Salzlösung etwas schwer.«

»Jedenfalls aber mahnen die angeführten Fälle, so selten sie auch vorkommen mögen, den Praktiker aufs neue, bei der Prüfung des Harns auf Albumin auch bei saurer Reaction desselben den Säurezusatz nach dem Kochen niemals, selbst dann nicht zu unterlassen, wenn keine Trübung erfolgt; sie lehren ferner aufs neue die Gefahr auch nur des geringsten Ueberschusses des Essigsäurezusatzes selbst zu dem bereits gekochten Harn (die bekanntlich bei Behandlung desselben mit Ferrocyankalium oder Glaubersalz vermieden wird), sowie die Bedenklichkeit eines zu geringen Zusatzes von Salpetersäure;*) endlich zeigen sie, dass die quantitative Eiweissbestimmung von Liborius, die auf Fällung durch Alkohol beruht, mitunter recht ungenaue Resultate geben kann.«

*) Welche indess bei zu grossem Ueberschuss vielen eiweisshaltigen Harnen nicht weniger gefährlich als die Essigsäure ist. Allgemeine Vorschriften über die zur völligen Coagulation des Albumins im Harn gerade ausreichenden Mengen dieser Säure lassen sich kaum geben, ein Umstand, der wohl auch dazu beiträgt, dass der Praktiker sich mit grösserer Vorliebe der Essigsäure bei der Prüfung der Harne auf Eiweiss bedient.

Berichtigungen.

Im 17. Jahrgange dieser Zeitschrift p. 276 Zeile 16 v. o. lies „Kali" statt kohlensaurem Kali; Zeile 17 v. o. lies „Natron" statt kohlensaures Natron; Zeile 19 v. o. lies „Kalis" statt kohlensauren Kalis.

Im 17. Jahrgange dieser Zeitschrift p. 442 in d. Anmerk. lies: Archiv der Pharm. **210**, 408; „**211**, 142" statt **211**, 242.

Im 18. Jahrgange dieser Zeitschrift p. 112 Zeile 7 v. u. lies „Titration" statt Filtration.

Nekrolog.

Herr Professor Dr. **Carl Theodor Ludwig Neubauer** ist am 2. Juni d. J. gestorben. Derselbe war mir ein treuer und trefflicher Mitarbeiter an dieser Zeitschrift von ihrem Anfange bis zu diesem letzten Hefte des 18. Jahrganges, und so darf ich dem Verstorbenen wohl auch an dieser Stelle ein Blatt ehrender Erinnerung weihen.

Neubauer war der Sohn eines Kaufmannes in Lüchow in Hannover. Er wurde geboren am 26. October 1830. Seine Schulbildung erhielt er in Lüchow, seine Gymnasialbildung in Salzwedel. Nach Beendigung derselben widmete er sich der Pharmacie, bestand seine Lehrzeit bei Herrn Apotheker Sandhagen in Lüchow, arbeitete dann als Gehülfe in der Apotheke des Herrn J. du Menil in Wunstorf und — vom Frühjahr 1852 an — in der des Herrn Hildebrand in Hannover. Schon in dieser Zeit offenbarte sich Neubauer's ernstes wissenschaftliches Streben auf's deutlichste. Der Umstand, dass derselbe nach meinen Anleitungen zur qualitativen und quantitativen Analyse gearbeitet hatte, wurde die Veranlassung, dass er — zuerst 1851 — mit mir in regen Briefwechsel trat. Seine Anfragen bezogen sich meist auf analytische Methoden.

1851—52 stellte die Hagen-Buchholz-Stiftung des norddeutschen Apotheker-Vereins als Preisaufgabe die kritische Prüfung der quantitativen Zuckerbestimmung mittelst alkalischer Kupferlösung. Neubauer trat an die Bearbeitung heran und erhielt den ersten Preis. — Nach dieser Arbeit bezog sich unsere Correspondenz namentlich auf zoochemische Analyse, denn damals schon beschäftigte sich Neubauer eifrigst mit der Analyse des Harns und betrat somit bereits in jener Zeit das Gebiet, auf welchem er später so Ausgezeichnetes leistete.

Da Neubauer's Sehnen dahin gerichtet war, sich ganz der Wissenschaft zu widmen und ich ihm am Beginn des Wintersemesters 1853 die Stelle eines Assistenten in meinem Laboratorium anbieten konnte, verliess er Hannover und siedelte 1853 nach Wiesbaden über. Von diesem Zeitpunkte bis zu seinem Tode arbeiteten wir zusammen in nie getrübter Einigkeit und Freundschaft.

Vom Frühjahre 1853 bis zum Frühjahr 1856 unterstützte mich Neubauer beim Unterrichte der Praktikanten im Laboratorium, von da an bis zum Schlusse des Wintersemesters 1862—63 war er zugleich Docent und von diesem Zeitpunkte bis jetzt nur Docent an meinem Laboratorium. — Während dieser langen Reihe von Jahren trug er namentlich theoretische und organische Chemie, sowie Physik vor, ferner vorübergehend Mineralogie, Pharmakognosie und pharmaceutische Chemie.

Am 1. Juli 1856 trat Neubauer zugleich in den Staatsdienst, erst als Accessist, 1862 als Assessor am Herzogl. Nassauischen Finanzcollegium. In dieser Stellung hatte er ausser Anderem die Münzuntersuchung auszuüben. 1855 wurde er von der Universität Göttingen

zum Doctor philos. promovirt, 1864 erhielt er den Titel Professor. Von 1855 an trug er Chemie und Physik am landwirthschaftlichen Institute vor und zwar bis zu dessen Aufhebung im Jahre 1876.

Längere Zeit hindurch war Neubauer Mitglied der Prüfungscommission für Aerzte und Apotheker, sowie Apotheken-Revisor und von 1868 an Vorsteher der agriculturchemischen, insbesondere önologischen Versuchsstation dahier. Diese letztere Stellung sagte ihm ganz zu und gab ihm Veranlassung zu den interessantesten und wichtigsten Arbeiten auf dem Gebiete der Chemie des Weines.

Was Neubauer vor Allem charakterisirte, war ein tiefer sittlicher Ernst, eine unerschütterliche Wahrheitsliebe, eine heilige Liebe zur Wissenschaft und eine volle und begeisterte Hingabe an dieselbe. In seiner reichen und mannigfaltigen Thätigkeit zeichnete sein strenges Pflichtgefühl und seine ungewöhnliche Arbeitskraft den Beamten, — sein Scharfsinn, seine Gründlichkeit und Ausdauer den Forscher, — seine Klarheit, sein tiefes und ausserordentlich vielseitiges Wissen, seine begeisternde und anregende Vortragsweise den Lehrer und seine ruhige und unparteiische Beurtheilung der Arbeiten Anderer, seine tief wissenschaftliche und doch dabei einfache, leichtverständliche und dem praktischen Bedürfnisse angepasste Darstellungsweise den Schriftsteller aus.

Das unten folgende Verzeichniss von Neubauer's literarischen Arbeiten liefert den Beweis, auf wie mannigfachen Gebieten derselbe thätig war. —

Die bedeutenden wissenschaftlichen Arbeiten Neubauer's machten seinen Namen bald bekannt und be-

rühmt und mehrfach sind ehrenvolle Berufungen an Universitäten und landwirthschaftliche Akademien an ihn ergangen; so 1864 als Professor der Pharmacie nach Erlangen, 1870 als Leiter der önologischen Versuchsstation zu Kloster-Neuburg, 1871 als Professor der Agriculturchemie nach Zürich und 1872 als Professor der physiologischen Chemie nach Tübingen. Die Berufungen zu so verschiedenen Professuren geben Zeugniss, dass Neubauer's Tüchtigkeit auf ganz verschiedenen Gebieten der Wissenschaft gleichmässig anerkannt wurde. Derselbe lehnte diese ehrenvollen Anträge sämmtlich ab und blieb hier, wo er seine wissenschaftliche Laufbahn begonnen, an der Anstalt, mit welcher er fest verwachsen war, in den ihm liebgewordenen Verhältnissen, in der gewohnten erfolgreichen Thätigkeit. — Als Zeichen äusserer Anerkennung wurde Neubauer der rothe Adlerorden 4. Classe und der Kaiserl. Russische St. Annen-Orden 3. Classe zu Theil.

Neubauer besass in hohem Maasse die Gabe, die Früchte seiner wissenschaftlichen Forschungen und Studien auch weiteren Kreisen zugänglich zu machen und liess sich hierzu stets bereit finden. Er war nicht allein ein thätiges Mitglied vieler wissenschaftlichen Gesellschaften, sondern er hielt auch ausser den Vorlesungen am chemischen Laboratorium noch vielfach solche für weitere Kreise, namentlich für ärztliche über physiologische Chemie und für Weinproducenten und Weinhändler solche über die Chemie des Weines. Auf letzterem Gebiete galt er als eine der ersten Autoritäten, und so wurden denn auch die Thesen, welche er bei der am 7. September 1878 zu Dresden abgehaltenen sechsten Versammlung des „Deutschen Vereins für öffent-

liche Gesundheitspflege" über „die Weinbehandlung in hygienischer Beziehung" als Referent aufstellte, fast unverändert angenommen.

Neubauer war bei allem Ernste seines Strebens ein heiterer, gemüthvoller, geselliger und froher Mensch, schlicht und einfach in seinem ganzen Thun. Seit 1858 mit Wilhelmine, geb. Kissel vermählt, lebte er mit ihr bis zu seinem Tode in überaus glücklicher Ehe, welcher sechs Kinder entsprossen. Das freundliche Haus, welches er besass, war eine Stätte ächten Familienglückes.

Getrübt wurde das letztere vor etwa 5 Jahren, als Neubauer von einem Lungenleiden schwer betroffen wurde. Obgleich er die Krankheit gut überstand, musste er sich doch seit jener Zeit schonen, und jetzt wurde dasselbe Leiden, ohne dass eine erkennbare äussere Veranlassung gegeben war, die Ursache seiner vier Wochen dauernden Krankheit und seines Todes. Neubauer hatte noch in diesem Sommersemester seine Vorlesungen und zahlreiche wissenschaftliche Arbeiten begonnen und wurde uns somit entrissen aus der vollen Mannesarbeit und, man kann hinzufügen, als seine geistige Kraft auf ihrem Höhepunkte stand.

Neubauer hatte einen grossen Kreis treuer Freunde, seine Schüler hingen ihm an in Dankbarkeit und Liebe, in den Kreisen der Wissenschaft im In- und Auslande war sein Name hochgeehrt.

Er ruht nun von seiner Arbeit aus, und bald wird ein Denkmal sein Grab schmücken als Zeichen der Liebe und Dankbarkeit seiner Freunde und Schüler. Dauernder aber als Stein und Erz wird das Denkmal sein, welches Neubauer sich selbst gesetzt hat durch

seine hervorragenden Leistungen in der Wissenschaft und durch seine Biederkeit in den Herzen seiner Mitmenschen.

Ehre sei seinem Andenken.

WIESBADEN, den 8. Juli 1879.

R. Fresenius.

Chronologisches Verzeichniss von Neubauer's literarischen Arbeiten.

I. Bücher.

1. **Anleitung zur qualitativen und quantitativen Analyse des Harns.** I. Auflage 1854; VII. Auflage 1876. C. W. Kreidel's Verlag.
   Uebersetzungen: In's Russische 1859 und 1875. In's Französische 1869 und 1877. Eine englische veranstaltete die Sydenham-Society.
2. **Ueber die Chemie des Weines.** Drei Vorträge gehalten im Winter 1869/70 in Mainz, Oppenheim und Oestrich a. Rh. 1870. C. W. Kreidel's Verlag.
   Uebersetzungen: In's Italienische 1871. In's Ungarische 1873. In Amerika nachgedruckt.
3. **Berichterstattung über die Fortschritte der analytischen Chemie** auf dem Gebiete der organischen, der physiologischen, pathologischen und gerichtlichen Chemie. In Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie. 1. bis 18. Jahrgang 1862—1879.

II. Abhandlungen.

Analyse eines Harnes. Archiv der Pharmac. 2. Reihe. **69**, 218.

Ueber die Bestimmung des Zuckers. Arch. d. Pharm. 2. Reihe. **72**, 278.

Ueber die physiologische Wirkung des Kochbrunnens zu Wiesbaden. Archiv f. wissenschaftl. Heilkunde, **3**, 59.

Ueber das Arabin. Journal f. prakt. Chemie, **62**, 193.

Ueber den Ammoniakgehalt des normalen Harns. Journ. f. prakt. Chem. **64**, 177 u. 278.

Ueber das Catechu und seine Säuren. Annal. d. Chem. u. Pharm. **96**, 337.

Chemische Untersuchung einiger Schalsteine des Herzogthums Nassau. Gemeinschaftlich mit A. Dollfus. Jahrb. d. Vereins f. Naturk. im Herzogth. Nassau **10**, 49, auch Journ. f. prakt. Chem. **65**, 199.

Ueber die Erdphosphate des Harns. Journ. f. prakt. Chem **67**, 65 und 491.
Ueber die Zersetzung der Harnsäure im Thierkörper. Annalen d. Chem. u. Pharm. **99**, 206.
Löslichkeit des oxalsauren Kalks in Phosphorsäure. Annalen d. Chem. u. Pharm. **99**, 223.
Ueber das Arabin. Annal. d. Chem. u. Pharm. **102**, 105.
Ueber das Guanin. Gemeinschaftlich mit G. Kerner. Annal. d. Chem. u. Pharm. **101**, 318.
Beiträge zur Kenntniss des Harnstoffs. Annal. d. Chem. u. Pharm. **101**, 337.
Bestimmung des Chlors in stickstoffhaltigen organischen Substanzen. Annal. d. Chem. u. Pharm. **101**, 344.
Gewichtsbestimmung des Cyans neben Chlor. Gemeinschaftlich mit G. Kerner. Annalen d. Chem. u. Pharm. **101**, 346.
Ueber die Oxydation des Leucins und einiger Glieder der Säurereihe $C_n H_n O_4$ durch übermangansaures Kali. Annalen d. Chem. u. Pharm. **106**, 59.
Beiträge zur Harnanalyse. Phosphorsäurebestimmung; Bestimmung der Gesammtmenge der aufgelösten Körper; Kreatinin- und Zuckerbestimmung. Archiv f. wissenschaftl. Heilkunde **5**, 319.
Ist Ammoniak normaler Harnbestandtheil? Journ. f. prakt. Chem. **83**, 117.
Ueber Kreatinin. Annalen d. Chem. u. Pharm. **119**, 27 und **120**, 257.
Ueber Oxalsäurebildung im Thierkörper. Archiv f. wissenschaftl. Heilkunde **4**, 1.
Beiträge zur Harnanalyse. Archiv f. wissenschaftl. Heilkunde **4**, 228 u. 245.
Methode zur Bestimmung der Gesammtmenge der fixen Harnbestandtheile. Zeitschr. f. analyt. Chemie **1**, 166.
Ueber die Ausmittelung des Phosphors in gerichtlichen Fällen. Gemeinschaftlich mit R. Fresenius. Zeitschr. f. analyt. Chem. **1**, 336.
Ueber die quantitative Kreatin- und Kreatininbestimmung im Muskelfleisch. Zeitschr. f. analyt. Chemie **2**, 22.
Ueber Kreatinin und Kreatin. Annalen d. Chem. u. Pharm. **157**, 288.
Ueber einige Verbindungen des Kreatins mit Metallsalzen. Annalen d. Chem. u. Pharm. **137**, 298.
Ueber Myelin. Archiv f. pathol. Anatom. **36**, 303. Zeitschr. f. analyt. Chem. **6**, 189.
Ueber die quantitative Bestimmung des Sarkins und Xanthins im Muskelfleisch. Zeitschr. f. analyt. Chem. **6**, 33.
Ueber das Myelin. Zeitschr. f. analyt. Chem. **6**, 189.
Beiträge zur Harnanalyse. Zeitschr. f. analyt. Chem. **7**, 225.
Chemische Untersuchungen über das Reifen der Trauben. Jahrb. d. Nassauischen Vereins f. Naturkunde **25** u. **26**, 381.
Most- und Treberanalysen aus dem Jahre 1868. Jahrb. d. Nassauisch. Vereins f. Naturkunde **25** u. **26**, 412.

Vergiftung mit einer Mischung von Morphin und Strychnin. Zeitschr. f. analyt. Chem. **9**, 240.

Studien über den Rothwein. Annalen d. Oenologie **2**, 1.

Ueber die quantitative Bestimmung des Gerbstoffgehaltes der Eichenrinde. Zeitschr. f. analyt. Chem. **10**, 1.

Gutachten über die besten Methoden der Analyse der künstlichen Dünger. Gemeinschaftlich mit R. Fresenius und E. Luck. Zeitschr. f. analyt. Chemie **10**, 133.

Beiträge zur qualitativen Analyse des Weinlaubs. Zeitschrift für analyt. Chem. **12**, 39.

Ueber die Fortschritte der Chemie in den letzten Decennien. Rede zur Feier des 25jährigen Bestehens des chemischen Laboratoriums zu Wiesbaden, 1873.

Lüftungsversuche der Moste. Annal. d. Oenolog. **3**, 138.

Darstellung des Schweitzer'schen Lösungsmittels für Cellulose. Zeitschr. f. analyt. Chem. **14**, 196.

Liebig's Beziehungen zur Thierchemie. Journ. f. prakt. Chem. **8**, 476.

Der jährliche Bedarf eines Morgens Riesling-Weinberg an Mineralstoffen. Annal. d. Oenologie **4**, 471.

Untersuchungen des im Frühjahr aus den frisch geschnittenen Reben ausfliessenden Saftes, der sogenannten Rebthränen. Annal. d. Oenologie **4**, 499.

Ueber die gährungshemmende Wirkung der Salicylsäure. Journ. f. prakt. Chem. **11**, 1 u. 354.

Untersuchung einiger Traubenzucker des Handels. Annalen d. Oenolog. **5**, 190.

Ueber die Erkennung mit Traubenzucker gallisirter Weine. Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **8**, 1285.

Ueber das optische Verhalten verschiedener Weine und Moste, sowie über die Erkennung mit Traubenzucker gallisirter Weine. Zeitschr. f. analyt. Chem. **15**, 188. **16**, 201. **17**, 321.

Beobachtungen über das Wachsthum der Kartoffelpflanze, insbesondere ihre allmähliche Zunahme an Trockensubstanz. Gemeinschaftl. mit Dr. C. R. v. Canstein. Landwirthsch. Jahrb. Jahrg. V. 677.

Ueber das Concentriren der Weinmoste durch Kälte. Versuchs-Stationen **20**, 105.

Zur quantitativen Bestimmung des Glycerins im Wein. Gemeinschaftlich mit E. Borgmann. Zeitschr. f. analyt. Chem. **17**, 442.

Quantitative Bestimmung der Dextrose neben der Levulose auf indirectem Wege. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **10**, 827.

Die Weinbehandlung in hygienischer Beziehung. Deutsche Vierteljahrsschrift für öffentliche Gesundheitspflege **11**, Heft 1.

Ueber eine neue quantitative analytische Methode von vielfacher Anwendbarkeit.

Von

Professor **Alexander Classen.**

In einer im vorigen Hefte dieser Zeitschrift enthaltenen Abhandlung habe ich ausführlich über das Princip einer quantitativen Methode und deren Anwendung zur Bestimmung von Mangan neben Eisenoxyd und Thonerde berichtet und gebe, im Anschlusse hieran, nachfolgend die weitere Anwendbarkeit dieser Methode.

Bestimmung des Magnesiums und Trennung desselben von den Alkalien.

Lösliche Magnesiumsalze geben mit Kalium- oder Ammoniumoxalat lösliches Kalium- (Ammonium-) Magnesiumoxalat, welches auf Zusatz von concentrirter Essigsäure, unter Abscheidung von Magnesiumoxalat zersetzt wird. Da in diesem Falle das Ammoniumoxalat genau wie das Kaliumoxalat sich verhält, so ist ersteres Salz vorzuziehen, weil das Auswaschen des Niederschlages erleichtert und, bei Gegenwart von Alkalien, die Bestimmung der letzteren im Filtrate möglich wird. Zur quantitativen Abscheidung des Magnesiums als oxalsaures Salz versetzt man die wässerige Lösung, deren Volumen etwa 25 Cubikcentimeter beträgt, mit einer in der Wärme gesättigten Lösung von Ammoniumoxalat, oder man löst festes Ammoniumoxalat unter Erwärmen in der Flüssigkeit auf*), erhitzt zum Kochen, fügt ein der zu fällenden Flüssigkeit gleiches Volumen Essigsäure von circa 80 % hinzu und setzt das Kochen unter stetigem Umrühren der Flüssigkeit noch einige Minuten fort. Ist die Menge der Magnesia nicht zu gering, so bildet sich auf Zusatz von Essigsäure gleich ein schwerer krystallinischer Niederschlag von Magnesiumoxalat, welcher sich, nach Ent-

*) Ist eine genügende Menge von Ammoniumoxalat vorhanden, so resultirt eine klare Auflösung, event. setzt man noch so viel von dem Reagens hinzu, als zur Ueberführung des Magnesiumoxalats in lösliches Doppelsalz erforderlich ist.

fernung der Flamme, rasch zu Boden setzt. Bei geringen Mengen von Magnesium entsteht dieser Niederschlag erst bei einigem Stehen der Flüssigkeit. In allen Fällen lässt man das mit einem Uhrglas bedeckte Gefäss etwa 6 Stunden lang bei einer Temperatur von etwa 50° C. stehen, filtrirt dann ab und wäscht den Niederschlag mit der Waschflüssigkeit (gleiche Volumen concentrirter Essigsäure, Alkohol und Wasser) vollständig aus. Das Magnesiumoxalat wird durch Glühen im Platintiegel in Magnesiumoxyd übergeführt. Da das oxalsaure Magnesium ein schweres krystallinisches Pulver bildet, so besitzt das erhaltene Magnesiumoxyd wesentlich andere Eigenschaften, als das auf gewöhnliche Art dargestellte Oxyd, dasselbe ist viel dichter und schwerer, so dass beim Glühen dieses Pulvers nicht leicht ein Verlust entsteht. Um einen Verlust überhaupt zu vermeiden, wickelt man den Niederschlag in das noch feuchte Filter ein und erhitzt den bedeckten Tiegel zuerst ganz schwach, so lange noch Dämpfe zwischen Tiegel und Deckel entweichen, lässt dann Luft hinzutreten und erhitzt bei derselben Temperatur weiter fort, bis die Kohle verbrannt und der Rückstand weiss ist. Durch nachheriges stärkeres Erhitzen des bedeckten Tiegels bis zur Rothgluth, geht das Magnesium leicht in Oxyd über, dessen Gewicht bestimmt wird.

Analytische Belege.

Durch Fällung einer Lösung von reinem krystallisirtem Chlormagnesium in einer Platinschale mit reinem Ammoniumcarbonat wurde Magnesiumammoniumcarbonat und aus diesem durch Glühen Magnesiumoxyd dargestellt. Abgewogene Mengen des Oxyds wurden in Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft und die wässrige Auflösung des Rückstandes wie oben angegeben gefällt.

Angewandt: Magnesiumoxyd.	Erhalten: Magnesiumoxyd.	Differenz:
0,0490 *g*	0,0485 *g*	— 0,0005 *g*
0,0390 «	0,0380 «	— 0,0010 «
0,1275 «	0,1265 «	— 0,0010 «
0,0835 «	0,0830 «	— 0,0005 «
0,1430 «	0,1420 «	— 0,0010 «
0,1365 «	0,1365 «	—
0,1810 «	0,1800 «	— 0,0010 «
0,2075 «	0,2070 «	— 0,0005 «
0,1870 «	0,1868 «	— 0,0002 «

Angewandt: Magnesiumoxyd.	Erhalten: Magnesiumoxyd.	Differenz:
0,1552 *g*	0,1540 *g*	— 0,0012 *g*
0,1558 «	0,1545 «	— 0,0013 «
0,1580 «	0,1574 «	— 0,0006 «
0,1468 «	0,1456 «	— 0,0012 «
0,0970 «	0,0963 «	— 0,0007 «
0,0590 «	0,0575 «	— 0,0015 «
0,0745 «	0,0750 «	+ 0,0005 «
0,0783 «	0,0777 «	— 0,0006 «
0,0377 «	0,0372 «	— 0,0005 «
0,0715 «	0,0700 «	— 0,0015 «
0,1318 «	0,1313 «	— 0,0005 «
0,1167 «	0,1175 «	+ 0,0008 «
0,1458 «	0,1457 «	— 0,0001 «
0,1151 «	0,1130 «	— 0,0021 «
0,0899 «	0,0890 «	— 0,0009 «
0,1345 «	0,1340 «	— 0,0005 «
0,1255 «	0,1245 «	— 0,0010 «
0,0825 «	0,0814 «	— 0,0011 «
0,1150 «	0,1138 «	— 0,0012 «
0,1135 «	0,1130 «	— 0,0005 «
0,1055 «	0,1057 «	+ 0,0002 «
0,1045 «	0,1039 «	— 0,0006 «
0,1565 «	0,1565 «	—
0,1255 «	0,1250 «	— 0,0005 «
0,0940 «	0,0930 «	— 0,0010 «

Fällung des Magnesiumoxalats bei Gegenwart von Chlorammonium.

Angewandt: Magnesiumoxyd	+ Chlorammonium.	Erhalten: Magnesiumoxyd.	Differenz:
0,1094 *g*	5,0 *g*	0,1082 *g*	— 0,0012 *g*
0,1461 «	6,0 «	0,1442 «	— 0,0019 «
0,1221 «	7,0 «	0,1200 «	— 0,0021 «
0,1572 «	8,0 «	0,1538 «	— 0,0034 «
0,0975 «	9,0 «	0,0950 «	— 0,0025 «
0,1312 «	10,0 «	0,1291 «	— 0,0021 «

Will man diese Methode zur Trennung des Magnesiums von den Alkalien anwenden, so ist es hierbei gleichgültig, ob die Alkalien als Chloride, Sulfate oder Nitrate vorhanden sind. Zur Erlangung von brauchbaren Resultaten muss indess das Magnesiumoxalat aus verdünnterer Auflösung abgeschieden werden. Würde man z. B. eine Flüssigkeit, welche neben Chlormagnesium Chloralkalien enthält, zur Abscheidung des Magnesiums auf Zusatz von oxalsaurem Ammonium eindampfen, oder würde man eine stark concentrirte Lösung dieser Verbindungen mit einer in der Wärme gesättigten Lösung von Ammoniumoxalat versetzen und dann auf Zusatz von Essigsäure das Magnesiumsalz ausfällen, so enthielte der Niederschlag, je nach vorhandener Menge von Chlorkalium und je nach der Concentration der Flüssigkeit, mehr oder weniger einer Doppelverbindung von Magnesium-Kaliumoxalat, welche durch die nachherige Behandlung des Niederschlages nicht zersetzt wird. In allen diesen Fällen resultirt nach dem Glühen statt Magnesiumoxyd ein Gemenge dieses mit Kaliumcarbonat. Die folgenden Versuche mögen das Gesagte bestätigen.

Angewandt:			Erhalten:	Differenz:
Magnesiumoxyd +	Chlorkalium +	Chlornatrium.	Magnesiumoxyd mit Kaliumcarbonat.	
0,1165 *g*	1,0 *g*	1,0 *g*	0,1775 *g*	+ 0,0610 *g*
0,1230 «	2,0 «	2,0 «	0,1564 «	+ 0,0334 «
0,1220 «	3,0 «	3,0 «	0,2955 «	+ 0,1735 «
0,1367 «	3,5 «	3,5 «	0,1453 «	+ 0,0086 «
0,1880 «	5,0 «	5,0 «	0,1972 «	+ 0,0092 «
0,0513 «	0,2 «	0,2 «	0,1475 «	+ 0,0962 «

Verdünnt man aber die zu fällende Flüssigkeit auf etwa 50 Cubikcentimeter, versetzt dieselbe mit einer in der Kälte gesättigten Lösung von Ammoniumoxalat (1 : 24) und fällt aus dieser Flüssigkeit das oxalsaure Magnesium aus, so enthält das Magnesiumoxyd entweder gar kein Kalium oder nur mit Hülfe des Spectralapparates nachweisbare, unwägbare Spuren davon.

Die Ausfällung des Magnesiumoxalats aus verdünnterer Auflösung lässt sich indess, wie die nachfolgenden Versuche zeigen, nicht ohne einen geringen Verlust an Magnesium bewirken. Fügt man aber nach der Ausfällung des oxalsauren Salzes zu der etwas erkalteten Flüssigkeit etwa ein drittel Volumen Alkohol hinzu, so erhält man fast die ganze Menge des angewandten Magnesiums. Die spectralanalytische Unter-

suchung der auf Zusatz von Alkohol gefällten Niederschläge ergab nicht mehr Kalium als die der ohne Alkohol gefällten.

Erste Versuchsreihe.

Fällung ohne Alkohol.

Angewandt: Magnesiumoxyd +	Chlorkalium +	Chlornatrium.	Erhalten: Magnesiumoxyd.	Differenz:
0,0319 *g*	0,1791 *g*	0,1272 *g*	0,0293 *g*	— 0,0026 *g*
0,0678 «	0,2388 «	0,1696 «	0,0665 «	— 0,0013 «
0,1760 «	0,2985 «	0,2120 «	0,1732 «	— 0,0028 «
0,1220 «	0,3582 «	0,2120 «	0,1200 «	— 0,0020 «
0,3220 «	0,4179 «	0,2968 «	0,3202 «	— 0,0018 «
0,0682 «	0,5373 «	0,3816 «	0,0650 «	— 0,0032 «
0,1215 «	0,6534 «	0,5468 «	0,1192 «	— 0,0023 «
0,0948 «	0,2 «	0,2 «	0,0920 «	— 0,0028 «
0,0233 «	0,2 «	0,2 «	0,0210 «	— 0,0023 «
0,0942 «	0,2 «	0,2 «	0,0924 «	— 0,0018 «
0,0571 «	0,2 «	0,2 «	0,0547 «	— 0,0024 «
0,0764 «	0,2 «	0,2 «	0,0739 «	— 0,0025 «
0,0860 «	0,2 «	0,2 «	0,0830 «	— 0,0030 «
0,1468 «	0,5 «	0,5 «	0,1442 «	— 0,0026 «
0,1224 «	1,0 «	1,0 «	0,1195 «	— 0,0029 «
0,1721 «	1,5 «	1,5 «	0,1700 «	— 0,0021 «
0,1735 «	2,0 «	2,0 «	0,1708 «	— 0,0027 «
0,1282 «	2,5 «	2,5 «	0,1262 «	— 0,0020 «
0,0960 «	3,0 «	3,0 «	0,0938 «	— 0,0022 «
0,0957 «	0,2 «	0,2 «	0,0935 «	— 0,0022 «
0,0943 «	0,2 «	0,2 «	0,0940 «	— 0,0003 «
0,1120 «	0,2 «	0,2 «	0,1110 «	— 0,0010 «
0,1147 «	0,2 «	0,2 «	0,1122 «	— 0,0025 «
0,0513 «	0,2 «	0,2 «	0,0500 «	— 0,0013 «
0,0980 «	0,2 «	0,2 «	0,0958 «	— 0,0022 «

Zweite Versuchsreihe.

Fällung mit Alkohol.

Angewandt: Magnesium oxyd +	Chlorkalium +	Chlornatrium.	Erhalten: Magnesiumoxyd.	Differenz:
0,0955 *g*	0,2 *g*	0,2 *g*	0,0949 *g*	— 0,0006 *g*
0,1030 «	0,2 «	0,2 «	0,1030 «	—

Angewandt:			Erhalten:	Differenz:
Magnesiumoxyd +	Chlorkalium +	Chlornatrium.	Magnesiumoxyd.	
0,0935 *g*	0,2 *g*	0,2 *g*	0,0935 *g*	—
0,1050 «	0,2 «	0,2 «	0,1043 «	— 0,0007 *g*
0,0760 «	0,2 «	0,2 «	0,0755 «	— 0,0005 «
0,1178 «	0,2 «	0,2 «	0,1167 «	— 0,0011 «
0,1213 «	0,2 «	0,2 «	0,1203 «	— 0,0010 «
0,1110 «	0,2 «	0,2 «	0,1110 «	—
0,0905 «	0,2 «	0,2 «	0,0900 «	— 0,0005 «
0,1210 «	0,2 «	0,2 «	0,1200 «	— 0,0010 «
0,0955 «	0,2 «	0,2 «	0,0949 «	— 0,0006 «

Dritte Versuchsreihe.

Magnesiumsulfat mit Chloralkalien.

Fällung mit Alkohol.

Angewandt:			Erhalten:	Differenz:
Magnesiumsulfat + darin: MgO.	Chlorkalium +	Chlornatrium.	Magnesiumoxyd.	
0,1075 *g*	0,2 *g*	0,2 *g*	0,1065 *g*	— 0,0010 *g*
0,1165 «	0,2 «	0,2 «	0,1160 «	— 0,0005 «
0,0935 «	0,2 «	0,2 «	0,0937 «	+ 0,0002 «
0,1280 «	0,2 «	0,2 «	0,1275 «	— 0,0005 «
0,1325 «	0,2 «	0,2 «	0,1313 «	— 0,0012 «
0,1375 «	0,2 «	0,2 «	0,1358 «	— 0,0017 «

Vierte Versuchsreihe.

Magnesiumsulfat mit Kaliumsulfat.

Fällung mit Alkohol.

Angewandt:		Erhalten:	Differenz:
Magnesiumsulfat + darin: MgO.	Kaliumsulfat.	Magnesiumoxyd.	
0,1512 *g*	0,4 *g*	0,1500 *g*	— 0,0012 *g*
0,0878 «	0,4 «	0,0865 «	— 0,0013 «
0,1330 «	0,4 «	0,1308 «	— 0,0022 «
0,1235 «	0,4 «	0,1228 «	— 0,0007 «
0,1405 «	0,4 «	0,1397 «	— 0,0008 «
0,1205 «	0,4 «	0,1196 «	— 0,0009 «

Fünfte Versuchsreihe.

Chlormagnesium mit Kaliumnitrat.

Fällung mit Alkohol.

Angewandt: Magnesiumoxyd	+ Kaliumnitrat.	Erhalten: Magnesiumoxyd.	Differenz:
0,0865 g	0,4 g	0,0855 g	— 0,0010 g
0,1200 «	0,4 «	0,1196 «	— 0,0004 «
0,0861 «	0,4 «	0,0853 «	— 0,0008 «
0,1259 «	0,4 «	0,1245 «	— 0,0014 «
0,1398 «	0,4 «	0,1389 «	— 0,0009 «
0,0727 «	0,4 «	0,0715 «	— 0,0012 «

Trennung des Eisenoxyds und der Thonerde von Mangan, Zink, Kobalt und Nickel.

Die bisher übliche Methode zur Trennung dieser Metalle von Eisenoxyd und Thonerde basirt bekanntlich auf vorheriger Abscheidung der letzteren als basische Acetate oder Oxydsalze (Neutralisation mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat) und Bestimmung der genannten Metalle im Filtrate. Abgesehen davon, dass die Ausführung dieser Methode höchst lästig und zeitraubend ist, lässt dieselbe, auf Zink, Kobalt und Nickel angewandt, eine vollkommne Trennung nicht zu, indem stets noch bestimmbare Mengen dieser Metalle in dem Eisen- oder Thonerdeniederschlage zurückbleiben und zwar um so mehr, je stärker das Eisen resp. die Thonerde vorwalten. Man ist daher in allen Fällen, wo es sich um genaue Resultate handelt, genöthigt den erhaltenen Eisen-Thonerdeniederschlag wieder zu lösen und die ganze Procedur zu wiederholen. Für die Trennung des Kobalts und Nickels von Eisen ist indess selbst eine zweimalige Ausfällung des Eisens nicht ausreichend, da nach diesseitigen Versuchen, selbst nach fünfmaliger Abscheidung des Eisens in einem Nickelstein, das Filtrat noch Reaction auf Nickel und Kobalt zeigte.

Die in dieser Richtung angestellten Versuche ergaben nachstehende Resultate.

In einem Gemenge von 1,35 *g* Eisenoxyd mit 0,1454 *g* Kobaltmetall wurde das Eisen durch doppelte Fällung mit Ammoniumcarbonat getrennt. Erhalten wurden 98 Procente der angewandten Menge Kobalt.

Ein gleicher Versuch mit 0,1898 *g* Nickel und 1,35 *g* Eisenoxyd lieferte 99,2 Procent des angewandten Metalls. Wurde die Trennung des Nickels von Eisen statt mit Ammoniumcarbonat durch Neutralisation mit Natriumcarbonat und Versetzen mit Natriumacetat bewirkt, so fehlten, bei zweimaliger Fällung des Eisens als basisches Acetat, 4,34 Proc. des angewandten Nickels.

Aehnliche Verluste ergaben sich bei der Trennung des Zinks von Eisen.

Angewandt: Zinkoxyd	+ Eisenoxyd.	Gefunden:
		(Einmalige Fällung des Eisens mit Ammoniumcarbonat.)
0,2245 *g*	1,35 *g*	0,2164 *g* = 96,39 %
		(Einmalige Fällung des Eisens mit Natriumacetat.
0,2814 «	1,35 «	0,2667 *g* = 94,77 %

Trennung des Eisenoxyds und der Thonerde von Manganoxydul.

In der oben citirten Abhandlung habe ich das Verfahren zur Trennung dieser Oxyde ausführlich beschrieben und gezeigt, dass das Mangan, bei Gegenwart von Eisenoxyd und Thonerde, nur dann quantitativ genau gefällt werden kann, wenn man mit dem Manganoxalat gleichzeitig Zinkoxalat ausscheidet. Das Mangan wird dann in dem aus Manganoxyd plus Zinkoxyd bestehenden Niederschlag nach der Methode von Bunsen bestimmt*). Da das Magnesium, wie aus obigen Versuchen hervorgeht, genau wie Zink sich verhält, so lag der Gedanke nahe, eine Lösung von Chlormagnesium an Stelle der Zinkchloridlösung in Anwendung zu bringen, um in den Fällen, bei welchen ein Zusatz von Zink der weiteren Untersuchung lästig wird, das Zink durch Magnesium zu ersetzen.

Bei der Bestimmung des Mangans mit Hülfe von Magnesium muss indess berücksichtigt werden, dass beim nachherigen Glühen der Oxalate von Mangan und Magnesium das Erstere nur dann als Oxyd ($Mn_2 O_3$) resultirt, wenn auf je ein Molekül Manganoxyd wenigstens ein Molekül Magnesiumoxyd vorhanden ist; im entgegengesetzten Falle enthält der

*) Selbstverständlich kann man, anstatt das Mangan schliesslich titrimetrisch zu bestimmen, auch mit abgewogenen Mengen von reinem Zinkoxyd (welches leicht aus dem oxalsauren Salz rein dargestellt werden kann) operiren und die, dem Manganoxyd entsprechende Gewichtszunahme des erhaltenen, geglühten Niederschlages bestimmen.

Glührückstand ein Gemenge von Manganoxyd mit Manganoxyduloxyd. Für die Bestimmung von Mangan bei Gegenwart von Calcium bemerke ich noch, dass das Calciumoxyd wie das Magnesiumoxyd sich verhält, dass also beim Glühen der beiden oxalsauren Verbindungen das Mangan ebenfalls in Oxyd, und zwar unter denselben Bedingungen, wie beim Magnesium, übergeführt wird.

Bei der Anwendung der Methode zur Untersuchung einer Substanz, welche neben Mangan, Magnesium oder Zink in genügender Menge enthält, kann daher die quantitative Fällung des Mangans ohne Weiteres geschehen.

Angewandt:			Gefunden:	Differenz:
Manganoxyd-oxydul	+ Eisenoxyd.	Zugesetzte Menge Magnesia (als Chlormagnesium).	Mangan-oxydoxydul.	
0,0024 *g*	0,7330 *g*	0,1 *g*	0,0029 *g*	+ 0,0005 *g*
0,0034 «	0,7330 «	0,3 «	0,0043 «	+ 0,0009 «
0,0067 «	0,7330 «	0,1 «	0,0070 «	+ 0,0003 «
0,0203 «	0,7330 «	0,4 «	0,0210 «	+ 0,0007 «
0,0386 «	0,7330 «	0,5 «	0,0388 «	+ 0,0002 «
0,0448 «	0,7330 «	0,6 «	0,0441 «	— 0,0007 «
0,1584 «	0,7330 «	1,4 «	0,1588 «	+ 0,0004 «
0,3287 «	0,7330 «	2,0 «	0,3202 «	— 0,0085 «

Es wurde ferner eine Lösung hergestellt, bestehend aus Manganoxydoxydul 0,05 *g*, Eisenoxyd 0,36 *g*, Thonerde 0,21 *g*, Magnesia 1,6 *g* und Calciumphosphat, enthaltend Calciumoxyd 0,0935 *g* und Phosphorsäure 0,016 *g*. Die Bestimmung des Mangans in dieser Lösung ergab 0,0507 *g* Manganoxydoxydul.

Trennung des Eisenoxyds und der Thonerde von Zinkoxyd.

Zur Trennung des Eisenoxyds von Zinkoxyd ist es gleichgültig, ob die Oxyde in chlorwasserstoffsaurer (bromwasserstoffsaurer), salpetersaurer oder schwefelsaurer Auflösung sich befinden*). In allen Fällen entfernt man die freie Säure durch Abdampfen der Flüssigkeit im Wasserbade bis zur Trockne (bei Gegenwart von Schwefelsäure verjagt man dieselbe vollständig durch nachheriges Erhitzen im Sandbade) und

*) Sulfate sind überhaupt weniger gut geeignet, da das bei der Ueberführung in Oxalate sich bildende Kaliumsulfat schwerer in Essigsäure löslich ist, als die Chloride, Bromide oder Nitrate der Alkalien. Um demnach eine Ausscheidung von Kaliumsulfat zu verhüten, muss die zu fällende Flüssigkeit stärker verdünnt werden.

befeuchtet den Rückstand entweder mit einigen Tropfen ganz verdünnter Salpetersäure oder man versetzt mit Bromwasser (etwa 10 Cubikcentmeter) und digerirt noch kurze Zeit im Wasserbade. Unterlässt man diese nachherige Oxydation des Rückstandes, so wird in den meisten Fällen mit dem Zinkoxalat etwas Eisenoxyduloxalat ausgeschieden. Zur Ueberführung in oxalsaure Verbindungen fügt man ungefähr die siebenfache Menge der Oxyde an neutralem Kaliumoxalat (1 : 3) hinzu, erwärmt etwa eine viertel Stunde im Wasserbade und bringt den ungelösten Rest von Eisenoxyd durch tropfenweises Hinzufügen von Essigsäure in Auflösung. Bei einer genügenden Menge von Kaliumoxalat erhält man eine vollkommen klare, mehr oder weniger intensiv grün gefärbte Auflösung. Bei einer zur Bildung der Doppelsalze (Zink-Kaliumoxalat und Eisenoxyd-Kaliumoxalat) unzureichenden Menge von oxalsaurem Kalium ist die Flüssigkeit in Folge Ausscheidung von Zinkoxalat getrübt. Im letzteren Falle versetzt man noch mit Kaliumoxalat, bis eine klare Auflösung entsteht. Erhitzt man nun diese Flüssigkeit zum Kochen und versetzt unter Umrühren mit concentrirter Essigsäure von circa 80 Proc., so scheidet sich alles Zink als schweres krystallinisches Zinkoxalat aus, während das Eisen und die Thonerde (als Doppelsalze) in Auflösung sich befinden. Die Menge der Essigsäure muss wenigstens ein gleiches Volumen der zu fällenden Flüssigkeit betragen, da sonst ein Theil der Zinkverbindung in Lösung bleibt *). Das gut bedeckte Becherglas **) lässt man noch etwa 6 Stunden lang im Sandbade bei einer Temperatur von ungefähr 50° stehen, filtrirt noch heiss ab, ***) wäscht mit der Mischung aus gleichen Volumen concentrirter Essigsäure, Alkohol und Wasser vollständig aus und führt das Zinkoxalat durch Glühen †) in Zinkoxyd über, dessen Gewicht bestimmt wird.

Bei den unter A angeführten Versuchen wurden die Oxyde in Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Lösung eingedampft und der Rückstand mit verdünnter Salpetersäure befeuchtet; B repräsentirt Resultate, er-

*) Bei der Bestimmung des Mangans nach dieser Methode habe ich bereits darauf hingewiesen, dass bei einer Menge von 0,7 *g* Eisenoxyd, die zu fällende Flüssigkeit nur auf etwa 50 Cubikcentimeter verdünnt zu werden braucht, um ein Auskrystallisiren des Eisendoppelsalzes zu verhüten.

**) Siehe hierüber meine Mittheilung in Heft 2 u. 3 dieser Zeitschrift p. 182.

***) Siehe ebendaselbst p. 183.

†) Ebendaselbst p. 183.

halten durch Lösen der Oxyde in einer Auflösung von Brom in Chlorwasserstoffsäure und Uebergiessen des eingedampften Rückstandes mit Bromwasser; bei den unter C angeführten Analysen wurden die Oxyde in Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Lösung auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure eingedampft und der Ueberschuss an Schwefelsäure durch nachheriges Erhitzen im Sandbade vollständig verjagt. Der Rückstand wurde auf Zusatz von Bromwasser digerirt.

A.

Angewandt: Zinkoxyd.	Eisenoxyd.	Thonerde.	Gefunden: Zinkoxyd.	Differenz:
0,0680 *g*	0,1925 *g*	—	0,0690 *g*	+ 0,0010 *g*
0,0760 «	0,2075 «	—	0,0705 «	— 0,0055 «
0,0945 «	0,3445 «	—	0,0950 «	+ 0,0005 «
0,1485 «	0,4235 «	—	0,1480 «	— 0,0005 «
0,2035 «	0,6445 «	—	0,2035 «	—
0,0338 «	0,4390 «	—	0,0335 «	— 0,0003 «
0,9297 «	0,3990 «	—	0,0300 «	+ 0,0003 «
0,0167 «	0,4650 «	—	0,0170 «	+ 0,0003 «
0,1610 «	0,7045 «	—	0,1611 «	+ 0,0001 «
0,0993 «	0,7720 «	—	0,09925 «	— 0,00005 «
0,0344 «	0,6190 «	—	0,0338 «	— 0,0006 «
0,0195 «	0,6050 «	—	0,0200 «	+ 0,0005 «
0,0177 «	0,6700 «	—	0,0175 «	— 0,0002 «
0,0288 «	0,7900 «	—	0,0298 «	+ 0,0010 «
0,0375 «	0,9350 «	—	0,0327 «	— 0,0048 «
0,3355 «	2,0440 «	—	0,3375 «	+ 0,0020 «
0,1145 «	0,7300 «	0,42 *g*	0,1125 «	— 0,0020 «
0,1125 «	0,7300 «	0,42 «	0,1145 «	+ 0,0020 «
0,1051 «	0,7300 «	0,42 «	0,1055 «	+ 0,0004 «
0,1382 «	0,7300 «	0,42 «	0,1364 «	— 0,0018 «
0,1690 «	0,7300 «	0,42 «	0,1680 «	— 0,0010 «
0,2062 «	0,7300 «	0,42 «	0,2072 »	+ 0,0010 «

B.

Angewandt: Zinkoxyd.	Eisenoxyd.	Thonerde.	Gefunden: Zinkoxyd.	Differenz:
0,1056 *g*	0,70 *g*	0,50 *g*	0,1055 *g*	— 0,0001 *g*
0,0980 «	0,70 «	0,50 «	0,0988 «	+ 0,0008 «
0,1880 «	0,70 «	0,50 «	0,1870 «	— 0,0010 «

Angewandt: Zinkoxyd.	Eisenoxyd.	Thonerde.	Gefunden: Zinkoxyd.	Differenz:
0,1130 *g*	0,70 *g*	0,50 *g*	0,1120 *g*	— 0,0010 *g*
0,0845 «	0,70 «	0,50 «	0,0840 «	— 0,0005 «
0,0780 «	0,70 «	0,50 «	0,0788 «	+ 0,0008 «

C.

Angewandt: Zinkoxyd.	Eisenoxyd.	Gefunden: Zinkoxyd.	Differenz:
0,1814 *g*	0,73 *g*	0,1805 *g*	— 0,0009 *g*
0,1958 «	0,73 «	0,1950 «	— 0,0008 «
0,1333 «	0,73 «	0,1335 «	+ 0,0002 «
0,1631 «	0,73 «	0,1625 «	— 0,0006 «
0,2479 «	0,73 «	0,2405 «	— 0,0074 «
0,1017 «	0,73 «	0,1025 «	+ 0,0008 «

Trennung des Eisenoxyds und der Thonerde von Kobalt.

Zur Bestimmung von Kobalt neben Eisenoxyd und Thonerde verfährt man wie zur Bestimmung von Zink. Ist die Menge von Kobalt neben Eisen nicht zu gering, so erhält man nach der Ueberführung der Oxyde in oxalsaure Verbindungen eine roth gefärbte Auflösung; nach der Ausfällung des oxalsauren Kobalts durch Essigsäure ist die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit grün gefärbt. — Bei Gegenwart von Schwefelsäure ist es durchaus erforderlich, die letzten Spuren derselben durch Erhitzen zu entfernen, da sonst die Fällung des Kobalts nicht quantitativ ist.

Das erhaltene Kobaltoxalat wurde bei allen Bestimmungen zuerst geglüht, der Rückstand mit heissem Wasser übergossen, filtrirt und mit siedendem Wasser ausgewaschen*). Schliesslich wurde das Kobaltoxyd durch Glühen im Wasserstoffstrome in metallisches Kobalt übergeführt und letzteres gewogen.

Die unter A, B und C angeführten Analysen-Resultate sind in gleicher Weise, wie beim Zink angegeben, erhalten worden. Unter D habe ich einige Resultate angeführt, wie dieselben erhalten werden, wenn man die Oxydation des durch Eindampfen erhaltenen Rückstandes

*) Das Auswaschen des durch Glühen des Oxalats erhaltenen Oxyds erwies sich zweckmässiger, als das Auswaschen des Kobaltmetalls, da bei letzterem Verfahren wiederholt Kobalt in Lösung ging, was in anderem Falle bei keinem Versuch beobachtet wurde.

mit Bromwasser oder verdünnter Salpetersäure unterlässt. Das in diesen Niederschlägen enthaltene Eisen wurde durch wiederholte Fällung (mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat) von Kobalt getrennt und als metallisches Eisen zurückgewogen.

A.

Angewandt: Kobalt.	Eisenoxyd.	Gefunden: Kobalt.	Differenz:
0,1043 *g*	0,206 *g*	0,1040 *g*	— 0,0003 *g*
0,1122 «	0,284 «	0,1128 «	+ 0,0006 «
0,1468 «	0,364 «	0,1460 «	— 0,0008 «
0,1286 «	0,354 «	0,1277 «	— 0,0009 «
0,2043 «	0,568 «	0,2044 «	+ 0,0001 «
0,0438 «	0,457 «	0,0433 «	— 0,0005 «
0,0321 «	0,400 «	0,0302 «	— 0,0019 «
0,0426 «	0,560 «	0,0422 «	— 0,0004 «
0,0564 «	0,560 «	0,0566 «	+ 0,0002 «
0,1246 «	0,468 «	0,1244 «	— 0,0002 «
0,0844 «	0,567 «	0,0842 «	— 0,0002 «
0,1022 «	0,482 «	0,1020 «	— 0,0002 «
0,0795 «	0,500 «	0,0792 «	— 0,0003 «
0,1000 «	0,500 «	0,1010 «	+ 0,0010 «
0,1153 «	0,500 «	0,1157 «	+ 0,0004 «
0,0799 «	0,500 «	0,0800 «	+ 0,0001 «
0,0100 «	0,500 «	0,0100 «	—
0,0069 «	0,500 «	0,0065 «	— 0,0004 «

B.

Angewandt: Kobalt.	Eisenoxyd.	Thonerde.	Gefunden: Kobalt.	Differenz:
0,1525 *g*	0,7 *g*	—	0,1522 *g*	— 0,0003 *g*
0,1168 «	0,7 «	—	0,1168 «	—
0,1402 «	0,7 «	—	0,1425 «	+ 0,0023 «
0,1135 «	0,7 «	—	0,1143 «	+ 0,0008 «
0,2158 «	0,7 «	—	0,2168 «	+ 0,0010 «
0,1245 «	0,7 «	—	0,1236 «	— 0,0009 «
0,0459 «	0,7 «	0,082 *g*	0,0464 «	+ 0,0005 «
0,0675 «	0,7 «	0,083 «	0,0709 «	+ 0,0034 «
0,1433 «	0,7 «	0,122 «	0,1433 «	—
0,1745 «	0,7 «	0,2085 «	0,1755 «	+ 0,0010 «

Angewandt: Kobalt.	Eisenoxyd.	Thonerde.	Gefunden: Kobalt.	Differenz:
0,1645 «	0,7 «	0,2445 «	0,1660 «	+ 0,0015 «
0,1910 «	0,7 «	0,1820 «	0,1937 «	+ 0,0027 «

C.

Angewandt: Kobalt.	Eisenoxyd.	Gefunden: Kobalt.	Differenz:
0,0593 *g*	0,7 *g*	0,0582 *g*	— 0,0011 *g*
0,0442 «	0,7 «	0,0452 «	+ 0,0010 «
0,1615 «	0,7 «	0,1605 «	— 0,0010 «
0,2560 «	0,7 «	0,2555 «	— 0,0005 «
0,1252 «	0,7 «	0,1244 «	— 0,0008 «
0,1198 «	0,7 «	0,1186 «	— 0,0012 «
0,1190 «	0,7 «	0,1200 «	+ 0,0010 «
0,0990 «	0,7 «	0,0950 «	— 0,0040 «
0,1232 «	0,7 «	0,1240 «	+ 0,0008 «
0,1228 «	0,7 «	0,1240 «	+ 0,0012 «
0,1503 «	0,7 «	0,1535 «	+ 0,0032 «
0,1522 «	0,7 «	0,1530 «	+ 0,0008 «

D.

Angewandt: Kobalt.	Eisenoxyd.	Gefunden: Kobalt.	Darin Eisen:
0,0487 *g*	0,73 *g*	0,0555 *g*	0,0072 *g*
0,0723 «	0,73 «	0,0762 «	0,0025 «
0,0958 «	0,73 «	0,1095 «	0,0132 «
0,1232 «	0,73 «	0,1453 «	0,0235 «
0,1041 «	0,73 «	0,1145 «	0,0115 «

Trennung des Eisenoxyds und der Thonerde von Nickel.

Bei der Fällung des Nickels in Gegenwart von Eisenoxyd und Thonerde verfährt man, wie für Kobalt und Zink angegeben. Da das Nickeloxalat nur dann eine mehr oder weniger ausgeprägte krystallinische Beschaffenheit besitzt, wenn nicht zu grosse Mengen abgeschieden werden, so empfiehlt es sich, zur Bestimmung des Nickels neben den genannten Oxyden nicht zu grosse Quantitäten von Substanz zur Analyse zu verwenden.

Die unter A, B und C angeführten Belege beziehen sich wie oben.

A.

Angewandt: Nickel.	Eisenoxyd.	Gefunden: Nickel.	Differenz:
0,1715 *g*	0,259 *g*	0,1705 *g*	— 0,0010 *g*
0,1680 «	0,221 «	0,1682 «	+ 0,0002 «
0,1400 «	0,131 «	0,1405 «	+ 0,0005 «
0,2340 «	0,135 «	0,2335 «	— 0,0005 «
0,2610 «	0,149 «	0,2620 «	+ 0,0010 «
0,1190 «	0,1685 «	0,1182 «	— 0,0008 «
0,1749 «	0,200 «	0,1750 «	+ 0,0001 «
0,1346 «	0,196 «	0,1350 «	+ 0,0004 «
0,1025 «	0,192 «	0,1020 «	— 0,0005 «
0,1575 «	0,1355 «	0,1577 «	+ 0,0002 «
0,1165 «	0,637 «	0,1160 «	— 0,0005 «
0,2065 «	0,745 «	0,2066 «	+ 0,0001 «

B.

Angewandt: Nickel.	Eisenoxyd.	Thonerde.	Gefunden: Nickel.	Differenz:
0,0338 *g*	0,73 *g*	0,40 *g*	0,0355 *g*	+ 0,0017 *g*
0,0457 «	0,73 «	0,40 «	0,0430 «	— 0,0027 «
0,2089 «	0,73 «	0,40 «	0,2085 «	— 0,0004 «
0,1211 «	0,73 «	0,40 «	0,1205 «	— 0,0006 «
0,0880 «	0,73 «	0,40 «	0,0902 «	+ 0,0022 «
0,2435 «	0,73 «	0,40 «	0,2445 «	+ 0,0010 «
0,0807 «	0,73 «	0,40 «	0,0800 «	— 0,0007 «
0,1047 «	0,73 «	0,40 «	0,1052 «	+ 0,0005 «
0,0585 «	0,73 «	0,40 «	0,0565 «	— 0,0020 «
0,1673 «	0,70 «	—	0,1647 «	— 0,0026 «
0,0789 «	0,70 «	—	0,0793 «	+ 0,0004 «
0,1135 «	0,70 «	—	0,1133 «	— 0,0002 «
0,1111 «	0,70 «	—	0,1051 «	— 0,0060 «
0,0764 «	0,70 «	—	0,0745 «	— 0,0019 «
0,0718 «	0,70 «	—	0,0708 «	— 0,0010 «

C.

Angewandt: Nickel.	Eisenoxyd.	Thonerde.	Gefunden: Nickel.	Differenz:
0,1060 *g*	0,73 *g*	0,42 *g*	0,1060 *g*	—
0,0640 «	0,73 «	0,42 «	0,0635 «	— 0,0005 *g*

Angewandt:			Gefunden:	Differenz:
Nickel.	Eisenoxyd.	Thonerde.	Nickel.	
0,0741 g	0,73 g	0,42 g	0,0738 g	— 0,0003 g
0,1034 «	0,73 «	0,42 «	0,1030 «	— 0,0004 «
0,0757 «	0,73 «	0,42 «	0,0755 «	— 0,0002 «
0,1913 «	0,73 «	0,42 «	0,1925 «	+ 0,0012 «

Bestimmung und Trennung des Kupfers.

Die quantitative Bestimmung des Kupfers durch Fällung als Kupferoxalat ist früher schon von mir versucht worden, ohne indess zu günstigen Resultaten zu führen. Wenn man die Bestimmung dieses Metalls in gleicher Weise bewirken will, wie ich dieses für die anderen Metalle angegeben habe, so bietet das Verfahren in der That wenig Vortheile, da das gefällte Kupferoxalat nicht die guten Eigenschaften besitzt, welche die anderen Verbindungen so sehr auszeichnen; das durch Essigsäure gefällte oxalsaure Kupfer ist äusserst fein vertheilt und setzt sich schlecht ab. Da mir eine einfache Methode zur Bestimmung des Kupfers neben anderen Metallen sehr erwünscht schien, so nahm ich die Versuche hierüber wieder auf und erhielt gute Resultate.

Was zunächst die Bestimmung von Kupfer in Flüssigkeiten betrifft, welche ausser Kupfer keine anderen Metalle enthalten, so lässt sich dieselbe gut ausführen, wenn man die concentrirte neutrale Kupferlösung mit einer genügenden Menge von Kaliumoxalat versetzt und einige Zeit stehen lässt. Es krystallisirt alsdann Kupfer-Kaliumoxalat in schönen blauen nadelförmigen Krystallen aus. Fügt man nun nachträglich noch ein gleiches Volumen Essigsäure hinzu und lässt die Flüssigkeit noch einige Zeit stehen, so ist das Filtrat vollkommen frei von Kupfer. Man filtrirt den Niederschlag ab, wäscht denselben mit der Waschflüssigkeit aus und glüht zur Zersetzung der Oxalate schwach im Porzellantiegel.*) In dem erhaltenen Rückstande kann man das Kupfer gewichtsanalytisch oder elektrolytisch bestimmen. Zur gewichtsanalytischen Bestimmung laugt man den geglühten Rückstand mit Wasser aus, filtrirt ab, wäscht mit heissem Wasser aus und glüht bei Luftzutritt bis zum constanten Gewicht. Zur elektrolytischen Bestimmung des Kupfers digerirt man den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure bis zur voll-

*) Wendet man hierzu einen Platintiegel an, so darf man nicht bis zum Schmelzen des Kaliumcarbonats erhitzen, da sonst Kupfer reducirt und der Tiegel angegriffen wird.

ständigen Lösung und schlägt das Kupfer aus dieser Lösung auf einer Platinspirale oder Platinschale mit Hülfe einer Thermosäule oder zweier Bunsen'schen Elemente nieder.

Die Bestimmung des Kupfers neben Eisenoxyd und Thonerde habe ich früher in gleicher Weise wie die Bestimmung des Mangans auszuführen versucht, indem ich auf Zusatz von Zinkchlorid ein Gemenge von Zink- mit Kupferoxalat niederschlug und in dem geglühten Rückstand von Zinkoxyd plus Kupferoxyd, das Kupfer elektrolytisch bestimmte. (Siehe Heft 2 und 3 dieser Zeitschrift p. 187). Nach weiteren Versuchen ist indess ein Zusatz von Zinkchlorid (oder Chlormagnesium) zur quantitativen Ausscheidung des Kupferoxalats nicht erforderlich, auch scheidet sich das Kupfersalz bei Gegenwart von Eisenoxyd oder Thonerde sehr gut aus und lässt sich leicht filtriren und auswaschen. Das Kupfer kann demnach, wie aus den nachfolgenden Belegen hervorgeht, in gleicher Weise wie Kobalt, Nickel, Zink etc. ausgeschieden werden.

Bei allen nachfolgenden Bestimmungen wurde das Kupfer schliesslich mit Hülfe einer Thermosäule abgeschieden und das metallische Kupfer gewogen. Zu diesem Zwecke wurde das Kupferoxalat zuerst durch schwaches Glühen im Platintiegel (zur Zersetzung von reinem Kupferoxalat ist ein Porzellantiegel weniger gut geeignet, da die Glasur leicht Kupfer aufnimmt) in Oxyd übergeführt, dieses in verdünnter Schwefelsäure gelöst und aus dieser Lösung elektrolytisch gefällt. Bei Gegenwart von Zink oder Magnesium erhält man, wie vorauszusehen war, ebenfalls vollkommen reines Kupfer, so dass bei Anwesenheit dieser Körper dieselben in der von Kupfer befreiten Flüssigkeit bestimmt werden können.

Erste Versuchsreihe mit reinem Kupfer.

Angewandt: Kupfer.	Gefunden: Kupfer.	Differenz:
9,0512 *g*	0,0510 *g*	— 0,0002 *g*
0,0512 «	0,0504 «	— 0,0008 «
0,1024 «	0,1012 «	— 0,0012 «
0,1024 «	0,1025 «	+ 0,0001 «
0,2048 «	0,2040 «	— 0,0008 «
0,2048 «	0,2047 «	— 0,0001 «

Zweite Versuchsreihe mit Kupfer bei Gegenwart von Eisenoxyd.

Angewandt: Kupfer	+ Eisenoxyd.	Gefunden: Kupfer.	Differenz:
0,1024 *g*	0,733 *g*	0,1014 *g*	— 0,0010 *g*
0,1024 «	0,733 «	0,1025 «	+ 0,0001 «
0,2048 «	0,733 «	0,2044 «	— 0,0004 «
0,2048 «	0,733 «	0,2046 «	— 0,0002 «

Dritte Versuchsreihe mit Kupfer, bei Gegenwart von Eisenoxyd und Chlormagnesium.

Angewandt: Kupfer	+ Eisenoxyd	+ Magnesia als $MgCl_2$.	Gefunden: Kupfer.	Differenz:
0,0595 *g*	0,733 *g*	0,4 *g*	0,0592 *g*	— 0,0003 *g*
0,0480 «	0,733 «	0,4 «	0,0072 «	— 0,0008 «
0,1024 «	0,733 «	1,0 «	0,1020 «	— 0,0004 «
0,2048 «	0,733 «	1,0 «	0,2020 «	— 0,0028 «
0,2048 «	0,733 «	1,0 «	0,2040 «	— 0,0008 «

Vierte Versuchsreihe mit Kupfer, bei Gegenwart von Eisenoxyd und Zinkchlorid gefällt.

Angewandt: Kupfer	+ Eisenoxyd	+ Zinkoxyd als $ZnCl_2$.	Gefunden: Kupfer.	Differenz:
0,1024 *g*	0,733 *g*	0,5 *g*	0,1021 *g*	— 0,0003 *g*
0,1024 «	0,733 «	1,0 «	0,1020 «	— 0,0004 «
0,1024 «	0,733 «	0,5 «	0,1030 «	+ 0,0006 «
0,1024 «	0,733 «	0,8 «	0,1022 «	— 0,0002 «
0,1024 «	0,733 «	0,9 «	0,1023 «	— 0,0001 «

Fünfte Versuchsreihe mit Kupfer, bei Gegenwart von Eisenoxyd, Antimonchlorid und Arsenchlorid.

Bei Anwendung der Methode zur Bestimmung des Kupfers in Substanzen, welche vorwiegend Arsen enthielten (Fahlerzen), zeigte es sich, dass die Ausscheidung des Kupferoxalats entweder gar nicht oder nur unvollständig erfolgte. Entgegen allen bisherigen Erfahrungen ging die Ausfällung des Kupfers selbst bei Anwendung von Zinkchlorid oder Chlormagnesium nur schwierig vor sich, wenn man in der Siedhitze auf Zusatz von Essigsäure zu fällen versuchte. War neben Kupfer vorwiegend

Antimon vorhanden, so war das elektrolytisch ausgeschiedene Kupfer gewöhnlich mit Antimon verunreinigt. In den Fällen, wo es sich um Bestimmung von Kupfer bei Gegenwart von Arsen, Eisen und geringen Mengen von Antimon handelt, gelangt man leicht zum Ziele, wenn man die zu untersuchende Substanz in Salpetersäure löst, zur Trockne verdampft, den Rückstand mit Kaliumoxalat im Ueberschuss versetzt, heiss filtrirt und den Rückstand mit Wasser, welchem etwas Kaliumoxalat zugefügt wurde, auswäscht. Engt man nun das Filtrat auf etwa 50 *cc* ein, so krystallisirt beim Erkalten der Flüssigkeit fast die ganze Menge des Kupfers als Kupfer-Kaliumoxalat in schönen blauen Nadeln aus. Der Rest des noch in Lösung befindlichen Kupfers wird durch Hinzufügen von ein bis zwei Volumen Essigsäure gefällt und mit dem Niederschlage wie oben angegeben verfahren.

Ist neben Arsen noch Antimon in erheblicher Menge vorhanden, so mengt man die fein zerriebene Substanz mit etwa der vierfachen Menge von Chlorammonium und erhitzt ganz schwach im bedeckten Tiegel. Hierdurch wird fast die ganze Menge von Arsen und Antimon (und der grösste Theil des Eisens) als Chloride verflüchtigt. In dem erhaltenen Rückstande kann die Bestimmung des Kupfers nunmehr ohne jede Schwierigkeit nach dem oben angegebenen Verfahren erfolgen.

Angewandt: Fahlerz.	Gefunden: Kupfer.	
0,2040 *g*	0,0630 *g*	= 30,88 %
0,2144 «	0,0662 «	= 30,88 «
0,6204 «	0,1920 «	= 30,94 «

Trennung der Phosphorsäure (Arsensäure) von Oxyden.

Von den Oxyden, welche mit Kaliumoxalat lösliche Doppelsalze bilden, welche durch Essigsäure zersetzbar sind, oder von solchen, die durch Kaliumoxalat quantitativ gefällt werden (so z. B. Calciumoxyd), lässt sich die Phosphorsäure ohne Weiteres durch Abscheidung der Oxalate nach obigem Verfahren trennen; die Phosphorsäure kann dann in dem Filtrate auf Zusatz von Chlormagnesium gefällt und wie gewöhnlich bestimmt werden. Von Eisenoxyd und Thonerde, welche beide mit Kaliumoxalat lösliche Doppelsalze bilden, die sich auf Zusatz von Essigsäure nicht zersetzen, lässt sich die Phosphorsäure durch Fällung der Doppelsalze mit Alkohol trennen. Das Eisenoxyd-Kalium-, sowie das Thonerde-Kalium-Oxalat werden durch Alkohol quantitativ genau aus-

geschieden,*) so dass in dem erhaltenen Filtrate die Phosphorsäure ebenfalls direct mit Chlormagnesiumlösung gefällt werden kann.

Um die Anwendbarkeit dieser Methode zu versuchen, wurde eine Reihe von Versuchen zur Bestimmung der Phosphorsäure in Gemischen von Calciumphosphat und Eisenoxyd und eine zweite Versuchsreihe zur Bestimmung der Phosphorsäure in Gemischen von Calciumphosphat, Aluminiumphosphat, Magnesiumpyrophosphat, Eisenpyrophosphat mit Eisen-, Aluminium-, Calcium- und Magnesiumoxyd ausgeführt.

Das hierzu als zweckmässig gefundene Verfahren besteht in Folgendem. Die abgewogenen Phosphate werden in Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Flüssigkeit zur Entfernung der freien Säure im Wasserbade bis zur Trockne verdampft. Den trocknen Rückstand übergiesst man mit ungefähr der sechsfachen Menge der Oxyde an Kaliumoxalat, digerirt kuze Zeit im Wasserbade, bringt den Rest des nicht in Lösung gegangenen Eisenoxyds auf Zusatz von Essigsäure in Auflösung, fügt dann Essigsäure im Ueberschuss hinzu, erhitzt und versetzt mit Alkohol (95%) so lange noch ein Niederschlag entsteht. Der durch Alkohol hervorgebrachte voluminöse Niederschlag wird bei einigem Stehen in der Wärme schön krystallinisch und setzt sich sehr gut ab; die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit ist vollkommen farblos. Nach etwa sechsstündigem Stehen in der Wärme wird die Flüssigkeit filtrirt, der Niederschlag durch Decantation mit Alkohol ausgewaschen und das Filtrat zur Entfernung von Essigsäure und Alkohol eingedampft. Nimmt man dieses Eindampfen in Schalen vor, so kann sehr leicht ein Verlust durch Auskrystallisiren der Salze über den Rand der Schale eintreten; es empfiehlt sich daher die Flüssigkeit im Becherglase zu verdunsten, entweder im Wasserbade oder in einem gut regulirten Sandbade. Bei allen Versuchen dauerte das Eindampfen nicht länger als 5 bis 6 Stunden. Die beinahe zur Trockne verdampften Filtrate werden mit Wasser verdünnt, ein hierbei bleibender Rückstand von Kieselsäure, nach einigem Stehen der Flüssigkeit abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen und das Filtrat nach vorherigem Zusatz von Ammoniak,**) mit Chlormagnesiumlösung gefällt.

*) Versuche, eine Trennung des Eisens von der Thonerde, durch Abscheiden des ersteren als Oxyduloxalat, zu bewirken, haben bisher keine genügenden Resultate ergeben.

**) Nach Zusatz von Ammoniak wurde stets in Folge der vorhandenen organischen Substanzen eine mehr oder weniger braun gefärbte Flüssigkeit erhalten.

Erste Versuchsreihe.

Angewandt: Calciumphosphat	(Darin Phosphorsäure)	+ Eisenoxyd.	$P_2\Theta_5$:MO.	Gefunden: Phosphorsäure.	Differenz:
0,0343 *g*	0,0157 *g*	0,194 *g*	1 : 13,5	0,0170 *g*	+ 0,0013 *g*
0,0240 «	0,0110 «	13,290 «	1 : 1210	0,0112 «	+ 0,0002 «
0,1320 «	0,0604 «	0,717 «	1 : 13	0,0600 «	— 0,0004 «
0,0463 «	0,0212 «	0,717 «	1 : 35	0,0183 «	— 0,0029 «
0,0316 «	0,0145 «	3,542 «	1 : 245	0,0160 «	+ 0,0015 «
0,0264 «	0,0121 «	7,195 «	1 : 596	0,0128 «	+ 0,0007 «

Zweite Versuchsreihe.

Abgewogenes Gemisch.	Darin: Phosphorsäure.	Eisenoxyd.	Thonerde.	Kalk.	Magnesia.	$P_2\Theta_5$:MO	Gefunden: Phosphorsäure.	Differenz:
0,0396 *g*	0,0199 *g*	0,738 *g*	0,429 *g*	0,206 *g*	0,005 *g*	1 : 69	0,0260 *g*	+0,0061 *g* *)
0,0197 „	0,0099 „	0,736 „	0,003 „	0,003 „	0,290 „	1 : 104	0,0108 „	+0,0009 „
0,0230 „	0,0116 „	0,737 „	0,218 „	0,004 „	0,004 „	1 : 83	0,0144 „	+0,0028 „ *)
0,0330 „	0,0166 „	0,005 „	0,635 „	0,445 „	0,445 „	1 : 92	0,0163 „	—0,003 „
0,0472 „	0,0238 „	1,470 „	0,005 „	0,185 „	0,185 „	1 : 77,5	0,0249 „	+0,0011 „
0,0254 „	0,0128 „	0,163 „	0,865 „	0,155 „	0,075 „	1 : 98,2	0,0138 „	+0,0010 „

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, dass das Verfahren auch sehr gut Anwendung finden kann, wenn das Verhältniss der Phosphorsäure zu den vorhandenen Oxyden noch ein sehr kleines ist. Würde man das Verfahren zur Bestimmung des Phosphors in Roheisen anwenden wollen, so würde es sich empfehlen, die Lösung des Eisens in einer verdünnten Auflösung von Brom in Chlorwasserstoffsäure zu bewirken, die Kieselsäure wie gewöhnlich abzuscheiden und das Filtrat zur Trockne zu verdampfen. Um nun nach Umwandlung des Eisens in Eisenoxyd-Kaliumoxalat letzteres abzuscheiden, lässt man die mit Essigsäure versetzte heisse concentrirte Flüssigkeit zuerst erkalten, wodurch der grösste Theil des Doppelsalzes auskrystallisirt und fällt den Rest des Eisendoppelsalzes mit Alkohol aus. Die in dieser Richtung angestellten Versuche ergaben als unzweifelhaft, dass dieses Verfahren rascher auszuführen ist und viel weniger lästige Manipulationen erfordert, als das gebräuchliche indirecte Molybdänverfahren.

Die Arsensäure verhält sich wie die Phosphorsäure. Die ausgeführten Versuche, welche auch auf Kobalt-, Nickel- und Zinksalze ausgedehnt wurden, ergaben, dass die durch Alkohol ausge-

*) Die Niederschläge enthielten Eisen.



schiedenen Oxalate ganz frei von Arsensäure waren und letztere in dem alkoholischen Filtrate sich befand.

Beispiele der Anwendbarkeit vorstehender Methode.

Welche Vereinfachung das vorstehende Verfahren bietet, wenn es sich um Bestimmung von einzelnen Körpern in zusammengesetzten Verbindungen handelt, geht aus dem Mitgetheilten genügend hervor. Aber auch die Ausführung der Bestimmung sämmtlicher in einer Substanz vorhandenen Bestandtheile wird durch Combination der obigen Methoden so wesentlich erleichtert, dass ich den Gang der Untersuchung an wenigen Beispielen erläutern möchte.*)

Quantitative Analyse einer Substanz, enthaltend Eisenoxyd (Manganoxydul), Thonerde, Kalk, Magnesia und Alkalien.

Zur Bestimmung sämmtlicher Bestandtheile in ein und derselben Menge abgewogener Substanz löst man in Chlorwasserstoffsäure, dampft die Lösung im Wasserbade zur Trockne, fügt, nach Oxydation des Rückstandes, etwa die sechsfache Menge der vorhandenen Oxyde (resp. der abgewogenen Substanz) an Ammoniumoxalat hinzu, digerirt im Wasserbade und bringt durch tropfenweises Hinzufügen von verdünnter Essigsäure einen etwa zurückbleibenden Rest von Eisenoxyd in Auflösung. Bei Gegenwart von Kalk bleibt weisses Calciumoxalat ungelöst zurück, welches filtrirt mit Wasser, welchem man etwas Ammoniumoxalat zugefügt, ausgewaschen und durch Glühen in Calciumoxyd übergeführt wird. Enthält die zu untersuchende Substanz nur geringe Mengen von Mangan, so sind dieselben vollständig in dem erhaltenen Calciumoxyd als Manganoxyd enthalten.**) Um diese beiden Körper nebeneinander zu bestimmen, kann man auf zweierlei Art verfahren. Entweder, man bestimmt das Gewicht von $\text{CaO} + \text{Mn}_2\text{O}_3$, dann das Mangan nach der Methode von Bunsen***) und findet den Kalk aus der Differenz, oder man löst die Oxyde in Chlorwasserstoffsäure, fällt das Mangan mit Schwefelammonium und den Kalk im Filtrate wie gewöhnlich.

Die von dem Calciumoxalat abfiltrirte, durch Eindampfen concentrirte Flüssigkeit erhitzt man zum Kochen und fügt unter Umrühren ein der zu fällenden Flüssigkeit gleiches Volumen concentrirter Essig-

*) Diese Beispiele sind meiner Anleitung zur quantitativen Analyse entlehnt.

) Classen, diese Zeitschrift **16, 318.

***) Siehe Heft 2 und 3 dieser Zeitschrift p. 178 u. f.

säure hinzu. Der entstandene Niederschlag ist Magnesiumoxalat, welches filtrirt, mit der Waschflüssigkeit ausgewaschen und durch Glühen in Magnesiumoxyd übergeführt wird.

Bei grösseren Mengen von Mangan würde das erhaltene Magnesiumoxyd den ganzen Rest desselben als $Mn_2 O_3$ enthalten. Die Bestimmung des letzteren könnte genau wie oben angegeben erfolgen. In solchen Fällen würde es sich indess als einfacher empfehlen, nach Ueberführung der Oxyde in oxalsaure Salze durch Hinzufügen eines gleichen Volumens Essigsäure mit dem Calcium das Magnesium und Mangan vollständig als Oxalate zu fällen, den ausgewaschenen Niederschlag zu glühen, das Mangan zu titriren und dann die Trennung der drei Körper wie gewöhnlich auszuführen; oder man löst den geglühten Rückstand in Chlorwasserstoffsäure, fällt das Mangan als Sulfür und bestimmt im Filtrate den Kalk und die Magnesia.

Die von Magnesiumoxalat (resp. Calcium-Magnesium-Manganoxalat) abfiltrirte Flüssigkeit enthält noch Eisenoxyd, Thonerde und Alkalien. Man verdampft die Flüssigkeit in einer Platin- oder Porzellanschale zur Trockne, verjagt die Ammoniumsalze und zersetzt die oxalsauren Salze ganz allmählich durch schwaches Glühen.*) Besitzt der geglühte Rückstand die Farbe des Eisenoxyds, so laugt man denselben nach dem Erkalten mit heissem Wasser, welchem man etwas Ammoniumcarbonat zugefügt hat,**) vollständig aus und bestimmt im Filtrate die Alkalien nach bekannter Art.

Analyse einer Substanz, bestehend aus Calciumphosphat, Magnesiumphosphat, Eisenoxyd, Thonerde und Alkalien (Phosphorit z. B.).

Die Untersuchung einer solchen Substanz nach den bestehenden Methoden bietet bekanntlich einige Schwierigkeiten, da der Bestimmung der Oxyde, die Abscheidung der Phosphorsäure vorausgehen muss. Nach dem neuen Verfahren würde man in Chlorwasserstoffsäure lösen und auf Zusatz von Kaliumoxalat die Ueberführung in oxalsaure Verbindungen bewirken.

*) Bei Anwendung von Ammoniumoxalat an Stelle des Kaliumsalzes kann man die oxalsauren Salze von Eisenoxyd und Thonerde nicht durch Alkohol fällen, da nur die Kaliumsalze fällbar sind. Im vorliegenden Falle wäre die vorherige Ausfällung durch Alkohol auch ein Umweg, da die Oxalate, behufs Trennung des Eisenoxyds von der Thonerde, doch durch Glühen in Oxyde übergeführt werden müssen.

**) Es wird hierdurch ein Durchfiltriren des Eisenoxyds verhütet.

Man filtrirt dann wiederum zunächst das Calciumoxalat ab, wäscht mit Wasser, welchem man Kaliumoxalat zugefügt, vollständig aus und fällt aus der filtrirten eingedampften Flüssigkeit das Magnesiumoxalat auf Zusatz von concentrirter Essigsäure aus. Zur Abscheidung des Eisenoxyds und der Thonerde als oxalsaure Doppelverbindungen fällt man das Filtrat mit Alkohol, wäscht den Niederschlag mit Alkohol aus und bestimmt im Filtrate die Phosphorsäure wie oben ausführlich angegeben. Zur Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde führt man die oxalsauren Verbindungen durch schwaches Erhitzen in Oxyde über, befreit dieselben durch Auswaschen mit Wasser von dem beigemengten Kaliumcarbonat *) und trennt und bestimmt die beiden Oxyde wie gewöhnlich.

Die Bestimmung der Alkalien kann in ein und derselben Portion ausgeführt werden, wenn man die vorhandenen Phosphate und Oxyde zuerst durch Ammoniak fällt, den Niederschlag auswäscht und die Alkalien (mit Rücksicht auf Anwesenheit von Magnesia) bestimmt. Die Phosphate löst man in Chlorwasserstoffsäure und verfährt zu deren Trennung wie oben angegeben.

Analyse von Spath-, Roth- oder Brauneisenstein. Bestimmung von Eisen, Mangan, Calcium, Magnesium und Phosphorsäure.

Der Gang der Untersuchung ergibt sich leicht aus den vorhergehenden Beispielen. Gewöhnlich enthalten diese Mineralien eine genügende Menge von Calcium und Magnesium, um alles vorhandene Mangan mit denselben abzuscheiden. Im entgegengesetzten Falle kann man doch sämmtliche Bestandtheile in einer und derselben Menge Substanz bestimmen, wenn man nach Ueberführung der Oxyde in Oxalate **) zuerst auf Zusatz von Essigsäure, Calcium, Magnesium und einen Theil des Mangans und dann im Filtrate auf Zusatz von Chlorzink oder Chlormagnesium den ganzen Rest des Mangans abscheidet. Schliesslich werden Eisen und Thonerde mit Alkohol und die Phosphorsäure im Filtrate mit Chlormagnesium abgeschieden.

*) Mit den oxalsauren Salzen von Eisen und Thonerde wird auf Zusatz von Alkohol der grösste Theil des Kaliumoxalats mit niedergeschlagen, welches also durch Glühen ebenfalls in Kaliumcarbonat übergeführt wird.



**) Zur Analyse von Spatheisenstein muss derselbe entweder in Chlorwasserstoffsäure unter Zusatz von Salpetersäure oder in Bromsalzsäure gelöst werden.

Analyse einer Substanz, bestehend aus Kupfer, Zink, Eisen (Aluminium) und Schwefel.

Dieselbe löst man entweder in Salpetersäure oder in einer Lösung von Brom in Chlorwasserstoffsäure, dampft ein und entfernt etwa vorhandene freie Schwefelsäure durch Erhitzen im Sandbade. Den Rückstand oxydirt man mit Bromwasser, fügt die nöthige Menge Kaliumoxalat hinzu und fällt schliesslich Kupfer und Zink als Oxalate. Zur Bestimmung von Kupfer neben Zink führt man die oxalsauren Verbindungen durch Glühen in Oxyde über, löst dieselben in verdünnter Schwefelsäure und fällt das Kupfer elektrolytisch aus. In der von Kupfer befreiten Flüssigkeit kann das Zink (nach vorausgegangener Concentration und Entfernung der freien Schwefelsäure) als Oxalat gefällt werden.

Eisen (Thonerde) werden in der von den oxalsauren Verbindungen des Kupfers und Zinks ursprünglich abfiltrirten Flüssigkeit entweder als Oxalate oder auf Zusatz von Ammoniak als Hydroxyde ausgeschieden.

Analyse einer Substanz, enthaltend Zink, Blei, Mangan, Kupfer, Eisen und Kieselsäure (Zinkerze).

Sind die genannten Metalle als Schwefelmetalle vorhanden, so bewirkt man die Auflösung mit Salpetersäure oder Bromsalzsäure, filtrirt die Gangart ab, befreit dieselbe durch wiederholtes Erwärmen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure von beigemengtem Bleisulfat und dampft das Filtrat auf Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade bis zur vollständigen Entfernung der übrigen Säuren ein. Das Bleisulfat wird filtrirt, mit Alkohol ausgewaschen und das Filtrat verdampft. Zur Entfernung der freien Schwefelsäure erhitzt man den Rückstand im Sandbade bis die letzten Spuren ausgetrieben sind. Nach dem Erkalten oxydirt man den Rückstand mit Bromwasser, fügt die nöthige Menge Kaliumoxalat hinzu und bringt den Rest von Eisenoxyd auf tropfenweises Hinzufügen von verdünnter Essigsäure in Auflösung. Bei einer genügenden Menge von Kaliumoxalat resultirt eine klare, mehr oder weniger grün gefärbte Flüssigkeit; event. fügt man noch so viel Kaliumoxalat hinzu, bis der vorhandene Niederschlag gelöst ist. Durch Zusatz von einem gleichen Volumen concentrirter Essigsäure zu der kochenden Flüssigkeit werden Zink, Kupfer und Mangan als oxalsaure Salze gefällt. Dieselben werden filtrirt, mit der

Waschflüssigkeit ausgewaschen und durch Glühen in Oxyde übergeführt. Aus der Lösung der Oxyde in verdünnter Schwefelsäure scheidet man zunächst das Kupfer elektrolytisch aus, fällt in der kupferfreien Auflösung, nach Entfernung der freien Schwefelsäure, Zink und Mangan wiederum als Oxalate, führt dieselben durch Glühen in Oxyde über und bestimmt das Mangan nach der Methode von Bunsen oder man trennt Mangan und Zink nach einer der bestehenden Methoden.

In dem vom Zink-Kupfer-Manganoxalat erhaltenen Filtrate wird das Eisen wie gewöhnlich ausgeschieden.

Wenn es sich nur um Bestimmung von Zink handelt, so löst man in Chlorwasserstoffsäure und fällt die durch Schwefelwasserstoffgas fällbaren Metalle mit Hülfe dieses Reagens, dampft das Filtrat ein und fügt, nachdem fast alles Schwefelwasserstoffgas ausgetrieben, zur Oxydation des Eisens Salpetersäure oder Bromsalzsäure hinzu. Der Ueberschuss an Säure wird durch Eindampfen entfernt, die vorhandenen Metalle in Oxalate übergeführt und schliesslich Zink und Mangan mit Essigsäure gefällt. Der geglühte Rückstand der Oxalate besteht aus $ZnO + Mn_2O_3$. Der Gehalt an Zink in diesem Rückstande ergibt sich jedenfalls am raschesten und genauesten, wenn man das Mangan mit Hülfe von Natriumhyposulfit bestimmt und von den gewogenen Oxyden in Abzug bringt.

Analyse einer Substanz, welche vorzugsweise Eisen enthält, mit kleinen Mengen von Kupfer, Mangan, Kobalt, Nickel, Zink, Magnesium und Calcium.

Zur Analyse einer solchen Substanz nach den bestehenden Methoden muss das Eisen durch wiederholte Fällung aus stark verdünnter Lösung als basisches Acetat oder Carbonat von den genannten Körpern getrennt werden, ein Verfahren, welches viel Aufwand an Zeit, Mühe und auch Geschicklichkeit erfordert. Erschwert wird die weitere Analyse noch dadurch, dass das von Eisen befreite Filtrat mehr oder weniger Ueberschüsse von Natrium- oder Ammoniumsalzen enthält, von welchen die gefällten Niederschläge durch Auswaschen befreit werden müssen. Führt man aber nach obigen Angaben sämmtliche Metalle in oxalsaure Verbindungen über und fällt mit Essigsäure, so erhält man einen vollständig eisenfreien Niederschlag, welcher alles Kupfer, Mangan, Kobalt, Nickel, Zink, Magnesium und Calcium als oxalsaure Ver-

bindungen enthält und welche dann, nach Ueberführung in Oxyde, nach den bestehenden Methoden leicht von einander getrennt werden können.

Diese Beispiele mögen genügen, um die vortheilhafte Anwendbarkeit dieser Bestimmungs- und Trennungsmethoden darzuthun. — Die vorstehenden Mittheilungen kann ich nicht abschliessen, ohne Herrn A. von Reis für seine eifrige Unterstützung bei dieser Arbeit hiermit meinen besten Dank auszudrücken.

Aachen. Laboratorium der k. technischen Hochschule.

Ueber die Grenze der Nachweisbarkeit des Kohlenoxydgases.

Von

Dr. **Walther Hempel.**

Entsprechend den aller Orten auftretenden sanitären Bestrebungen ist die Nachweisbarkeit des Kohlenoxydgases in der Heizluft Gegenstand vielfacher Untersuchungen gewesen.

Es ist wohl kein Zweifel, dass unter den dazu brauchbaren analytischen Methoden, die von Herm. W. Vogel*) angegebene Probe mittelst Bluts, was die Sicherheit und Einfachheit der Ausführung anbelangt, alle andern bei Weitem übertrifft. Dem Palladium-Natrium-Chlorür und Kupferchlorür gegenüber besitzt dieselbe den Vorzug, dass sie unbeeinflusst durch die Gegenwart von Kohlenwasserstoffen, wenig durch die des Sauerstoffs, eine ganz unzweideutige Reaction gibt.

Zum Nachweis des Kohlenoxyds verfährt man nach Vogel in der Weise, dass man eine mit Wasser gefüllte Flasche von 100 *cc* Inhalt in dem das Gas enthaltenden Zimmer entleert, 2—3 *cc* eines sehr stark mit Wasser verdünnten Blutes, welches eben nur noch einen Stich in's Rothe, dabei aber die bekannten Absorptionsstreifen im Spectroskop bei Reagensglasdicke deutlich zeigt, zusetzt und einige Minuten umschüttelt. Bei Kohlenoxydgehalt tritt dann sofort eine Farbenänderung in Rosa ein, auf Zusatz von einigen Tropfen starken Schwefelammoniums verschwinden die beiden Absorptionsstreifen nicht, während dieselben bekanntlich im kohlenoxydfreien Blut bei dieser Reaction durch ein breites, verwaschenes Band ersetzt werden.

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **11**, 235; ferner **10**, 794.

Vogel gibt an, dass sich bis 0,25 % Kohlenoxyd noch deutlich nachweisen lassen, dass er eine Steigerung der Empfindlichkeit durch Anwendung grösserer Luftvolume nicht erreicht habe.

Ausgehend von der Thatsache, welche ich durch dahin zielende Versuche festgestellt hatte, dass es nicht gelingt einem Gasgemisch, welches sehr geringe Mengen von Kohlenoxyd enthält, mit einer sehr verdünnten Lösung von Blut, wie man sie nach Vogel zur Probe verwendet, in einem Liebig'schen Kaliapparat oder durch Schütteln, dasselbe vollständig zu entziehen, concentrirte Blutlösungen aber des starken Schäumens wegen überhaupt unverwendbar sind, kam ich auf den Gedanken zu untersuchen, ob es nicht möglich sei in lebenden Thieren, deren Lungen Absorptionsapparate von unvergleichlicher Vollkommenheit darbieten und die Anwendung des unverdünnten Blutes gestatten, Kohlenoxydgas zu concentriren und so die Grenze des Nachweises weiter herauszurücken.

Diese Vermuthung ist durch die im Nachfolgenden beschriebenen Versuche zum Theil bestätigt worden und hat zu einer schärferen Bestimmungsmethode geführt.

Als Versuchsthiere dienten Mäuse, welche in zwei mit den grössten Durchmessern gegeneinander stossenden Trichtern, die durch Ueberspannen eines breiten dünnwandigen Gummibandes mit einander zu einem doppelconischen Raume vereinigt waren, den auf Kohlenoxyd zu prüfenden Gasen ausgesetzt wurden. Es gestatten so die Ausflussröhren der Trichter mittelst Gummischläuchen die leichte und sichere Verbindung mit den Gasometern und etwaigen Absorptionsapparaten.

Um eine Maus ohne jede Quälerei in diesen einfachen Apparat zu bringen, überdeckt man sie in einem grossen, weiten Glascylinder mit einem der Trichter, hebt Thier und Trichter mit einer unter dieselben geschobenen Glasplatte heraus, bringt den andern Trichter in der angegebenen Stellung dagegen, zieht die Platte dazwischen weg und spannt den Gummiring über.

Die zur Untersuchung verwendeten Gasgemische von Luft und Kohlenoxyd wurden mit grösster Sorgfalt aus reinem Kohlenoxydgas, welches zum Theil aus Ferrocyankalium und Schwefelsäure, zum Theil aus Oxalsäure und Schwefelsäure in bekannter Weise hergestellt und mit Natronlauge gereinigt war, bereitet und stets nach erfolgter Mischung, indem das leichtere Kohlenoxyd von unten in die Luft trat, mindestens 12 Stunden diffundiren gelassen.

Der Gasstrom ward so regulirt, dass den Apparat 10 *l* Gas in 1—2 Stunden passirten, wobei die aus den Trichtern abströmenden Gase einen von der Respiration des Thieres herrührenden Kohlensäuregehalt zwischen 0,3 und 2,8 % zeigten, der jedoch nach sehr oft wiederholten Analysen gewöhnlich 1 % nicht überstieg, so dass eine Vergiftung durch Kohlensäure ausgeschlossen war.

Es wurde ferner bei einzelnen Versuchen, wie weiter unten speciell angegeben, entweder vor oder hinter dem Thiere ein Liebig'scher Kaliapparat mit frischem, nach Vogel stark verdünntem Blute angebracht.

Die Mäuse wurden durch Eintauchen der Trichter in Wasser getödtet, durch Zerschneiden in der Herzgegend aus denselben reichliche Mengen Blut gewonnen.

Der Nachweis des Kohlenoxydhämoglobins ward immer mit frisch bereitetem, farblosem Schwefelammonium geführt und zur Controle stets frisches, kohlenoxydfreies Blut von gleicher Verdünnung mit der gleichen Menge Schwefelammonium behandelt. Zu diesen Versuchsreactionen ward kurz vor dem Versuch eine Maus, welche nicht mit Kohlenoxyd in Berührung gekommen war, getödtet.

Bei den meisten Versuchen habe ich zur Controle als Reductionsmittel auch frisch bereitetes weinsaures Eisenoxydul-Ammoniak mit gleichem Erfolge angewendet. Ich glaube aber dem farblosen Schwefelammonium den Vorzug geben zu müssen, da man bei Anwendung desselben auch ohne Spectralapparat bei Spuren von Kohlenoxyd eine Verschiedenheit der Färbung der reducirten Lösungen leichter erkennt. Die Kohlenoxydhämoglobin haltende Flüssigkeit bleibt röthlicher.

Zur Spectralprobe diente ein Vogel'scher Universalspectralapparat von Schmidt & Haensch.

1. Versuch. Gas enthielt 0,022 % Kohlenoxyd. Vor dem Thiere war ein Absorptionsapparat mit Blut.

Das Thier zeigte keine Vergiftungssymptome. Versuch nach 3 Stunden unterbrochen.

Der Nachweis des Kohlenoxyds gelang weder im Thiere noch im vorgelegten Blute.

2. Versuch. Gas enthielt 0,032 % Kohlenoxyd. Vor dem Thiere war kein Absorptionsapparat mit Blut.

Das Thier zeigte keine Vergiftungssymptome. Versuch nach 3 Stunden unterbrochen.



Das Blut desselben gab eine schwache aber unverkennbare Reaction auf Kohlenoxyd.

3. Versuch. Gas enthielt 0,032 % Kohlenoxyd. Es war nur ein Absorptionsapparat mit verdünntem Blute vorgelegt.

Kohlenoxyd war nicht nachweisbar. Es war viel Eiweiss coagulirt, so dass die vorher klare Lösung stark trübe war.

4. Versuch. Gas enthielt 0,043 % Kohlenoxyd.

Thier zeigte keine Vergiftungssymptome. Versuch nach 4 Stunden unterbrochen. Deutliche Reaction auf Kohlenoxyd. Auch ohne Spectralapparat war an dem röthlichen Tone des reducirten Blutes das Kohlenoxyd scharf erkennbar.

5. Versuch. Gas enthielt 0,067 % Kohlenoxyd. Vor dem Thiere war ein Absorptionsapparat mit Blut eingeschaltet.

Nach $^1/_2$ Stunde zeigten sich am Thiere schwache Vergiftungssymptome, starke Athemnoth. Nach 3 Stunden Versuch unterbrochen. Im Thier war das Kohlenoxyd deutlich nachweisbar, im vorgelegten Blut ebenfalls, aber viel schwächer.

6. Versuch. Gas enthielt 0,0593 % Kohlenoxyd. Ein Absorptionsapparat mit Blut war hinter dem Thiere angebracht.

Nach $^1/_2$ Stunde zeigten sich unverkennbare Vergiftungssymptome, das Thier hatte Athemnoth, lag matt auf der Seite. Nach $47^1/_2$ Minute Versuch unterbrochen. Kohlenoxyd im Thier scharf erkennbar, weniger gut im vorgelegten Blute.

7. Versuch. Gas enthielt 0,127 % Kohlenoxyd. Vor dem Thiere war ein Absorptionsapparat mit Blut.

Schon nach 7 Minuten starke Vergiftungssymptome. Vorgelegtes Blut wie Thier zeigten nach 2 Stunden die Kohlenoxyd-Reaction.

8. Versuch. Gas enthielt 2,9 % Kohlenoxyd. Das Thier starb in Zeit von 1—2 Minuten unter krampfartigen Erscheinungen. Blut zeigte starke Kohlenoxydreaction.

Dieser letzte Versuch ist geeignet um in drastischer Weise die furchtbar giftige Wirkung des Kohlenoxydgases zu zeigen, da wenige Cubikcentimeter dieses immerhin noch sehr verdünnten Kohlenoxydgases genügen, um an einer Maus sehr starke Vergiftungserscheinungen sofort hervorzurufen.

Fasst man die Resultate zusammen, so ist durch die Versuche festgestellt:

1) Dass man bei Verwendung grösserer Gasvolume von mindestens 10 *l*, sowohl mit verdünntem Blute als mit dem lebenden Thier (Maus) Kohlenoxyd in einer Verdünnung bis zu 0,05 % mit Leichtigkeit ohne irgend welchen Zweifel nachweisen kann.
2) Dass die Grenze der Nachweisbarkeit mittelst einer Maus bei 0,03 %, im verdünnten Blut etwa bei 0,05 % liegt.
3) Dass starke Vergiftungserscheinungen von 0,05 % an zu beobachten sind.

Hiernach glaube ich, dass man zur Untersuchung der Zimmerluft auf Kohlenoxyd sich entweder der Vogel'schen Probe in der Weise bedienen muss, dass man wenige Cubikcentimeter ganz verdünntes Blut in einen Absorptionsapparat bringt und dann mindestens 10 *l* Luft durchleitet, oder, was in vielen Fällen bequemer sein wird und einen schärferen Nachweis gestattet, dass man eine Maus in einer der gebräuchlichen haubenförmigen Drahtsiebfallen einige Stunden in dem Raum athmen lässt und dann ihr Blut der Untersuchung unterwirft.

Wenn früher Vogel*) und neuerdings Gustav Wolffhügel in einer sehr interessanten Abhandlung über »Kohlenoxyd und gusseiserne Oefen«**) sich dahin ausgesprochen haben, dass sie glauben geringere Gehalte von Kohlenoxyd als 0,25 %, der Empfindlichkeitsgrenze der Vogel'schen Blutprobe bei Anwendung von 100 *cc* Luft, als vom hygienischen Standpunkt aus unbedenklich ansehen zu dürfen, indem sie die Gegenwart von Spuren von Kohlenoxyd in der Zimmerluft wie die der organischen Substanzen, der Salpetersäure u. s. w. im Trinkwasser, die der Kohlensäure in der Luft, behandelt wissen wollen, so glaube ich, dass man dieser Ansicht auf Grund vorstehender Versuche und der Erwägung, dass Kohlenoxyd nicht wie die Kohlensäure zu den unvermeidlichen Bestandtheilen der Zimmerluft gehört, nicht beitreten darf, dass vielmehr bei der Beurtheilung von Heizanlagen (ganz unabhängig von der Empfindlichkeitsgrenze der analytischen Methoden, wenn auch behauptet werden kann, dass eine untere Grenze existiren muss, wo Kohlenoxyd keinerlei giftige Wirkung auf den menschlichen Organismus ausübt) vom Standpunkt der Salubrität aus die Gegenwart von Kohlenoxyd als unzulässig angesehen werden muss.

Dresden, den 19. Februar 1879.

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **11**, 236.
) Zeitschrift für Biologie **14, 506.



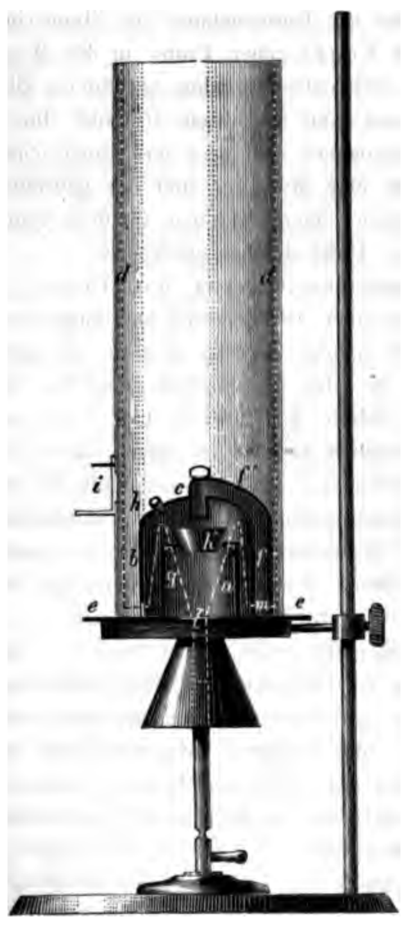
Ueber einen Gasofen mit Oxydations-Vorrichtung.

Von

Walther Hempel.

In einem früheren Aufsatz *) »Ueber einen Gasofen als Ersatz des Gebläses bei analytischen Operationen« habe ich eine Einrichtung angegeben, welche unter Vermeidung von Wärmeverlusten durch Strahlung mit einem Bunsen'schen Brenner die bei analytischen Arbeiten nothwendigen Glühungen ermöglicht, insoweit dieselben nur hohe Temperatur verlangen. Die Construction des Apparates gestattet aber nicht Erhitzung unter gleichzeitiger Oxydationswirkung der atmosphärischen Luft auszuführen.

Fig. 13.



Es ist mir gelungen durch eine etwas abgeänderte Construction der Thontheile, den Ofen so einzurichten, dass es mit Leichtigkeit möglich ist, sehr starke Oxydationswirkungen, wie sie z. B. beim Abtreiben des Silbers und andern dokimastischen Arbeiten nothwendig sind, ganz nach Bedürfniss in diesem Gasofen vorzunehmen.

Fig. 13 zeigt die Construction des Apparates.

Der Ofen besteht, wie der früher beschriebene, aus den beiden Thoncylindern a und b, einem gewölbten Thondeckel c, einem in der

*) Diese Zeitschrift **16**, 454.

Mitte durchbrochenen, kreisförmigen Eisenblech e und einem blechernen Schornstein d. Als Träger des Apparates dient ein gewöhnliches, eisernes Stativ mit Ring oder ein an das Blech e angenieteter Dreifuss.

Um Oxydationswirkungen zu ermöglichen, ist an den äusseren Thoncylinder b, welcher an seiner Basis rechteckige Ausschnitte hat, so dass Gase unter ihm hinweggehen können und so gleichsam auf 3 Füssen steht, an einem derselben ein Thonrohr f angeformt, welches seine Fortsetzung in einem an dem Deckel c befindlichen Rohrstück findet. Letzteres biegt sich am höchsten Punkt des Deckels nach dem Innern des Ofens um und endet in einem kurzen Thonstutzen, welcher im zusammengesetzten Ofen gerade über dem zu erhitzenden Körper steht. — Das Blech e ist an der Stelle, wo es von dem Rohr f getroffen wird, mit einer Durchbohrung m versehen, welche mit einem zwischen Blech und Thonzelle eingeschobenen Blechstreifen nach Bedürfniss geöffnet oder geschlossen erhalten werden kann.

Der zu erhitzende Körper, Tiegel, Capelle u. s. w. ruht auf den kleinen Höckern g des inneren Thoncylinders. Der Thondeckel c und der Blechschornstein d sind mit einander gegenüberliegenden Oeffnungen h und i versehen, welche durch passend geformte Thon- und Blechstücke geschlossen werden können. Die Dimensionen dieser Löcher sind so gewählt, dass sie geöffnet ein bequemes Ueberschauen des Ofeninnern gestatten, ohne jedoch die Strömung der Gase wesentlich zu alteriren, so dass es möglich ist, durch Regulirung der Flamme jede beliebige Temperatur einzuhalten. Die Stellung des Schornsteins und der Thoncylinder ist durch kleine, aufgenietete Eisenstreifen auf dem Blech e fixirt. —

Um den Ofen zu benutzen, stellt man zunächst denselben so über der Flamme eines gut brennenden Bunsen'schen Brenners ein, dass der heisseste Theil derselben den Punkt trifft, wo die Mitte des Tiegels oder der obere Rand der Capelle hin zu stehen kommen soll. Hierauf dreht man die Flamme klein, setzt den zu erhitzenden Körper ein, schliesst das Rohr f mit dem Blechstreifen, den Ofen mit dem Deckel und stülpt den Schornstein d über. Nach 2—3 Minuten hat sich der Ofen so weit erwärmt, dass man volles Feuer geben kann.

Die Flammengase nehmen dann den in der schematischen Zeichnung durch punktirte Linien angedeuteten Weg; sie zwängen sich zwischen dem zu erhitzenden Körper k und dem Cylinder a hindurch, gehen innerhalb der Thonzellen a und b abwärts, wodurch die Wandungen derselben stark erwärmt werden und entweichen schliesslich durch den Schornstein.

Indem der gewölbte Deckel die Wärmestrahlen auf dem zu erhitzenden Körper concentrirt und die Thontheile die Ausstrahlung auf ein Minimum verringern, wird in etwa 10—15 Minuten eine sehr hohe Temperatur, die etwa beim Schmelzpunkt des Kupfers liegt, erreicht.

Da der Querschnitt des Schornsteins und ebenso der des ringförmigen Raumes zwischen den beiden Thonzellen viel grösser ist als der des in dem Blech e befindlichen Flammloches l, so ist im Innern des Ofens, wegen der saugenden Wirkung des Schornsteins, ein etwas geringerer Druck als der der äusseren Atmosphäre, so dass nach dem Oeffnen des Loches m, ein durch die glühenden Wandungen der Röhre f erwärmter Luftstrom, der nicht mit den Flammengasen gemischt ist, direct auf die zu erhitzende Substanz geführt wird.

Um den Ofen für verschiedene Zwecke verwendbar zu machen, sind demselben 1 Ring zur Erhöhung des äusseren Mantels, 1 Deckel mit langem Stutzen, 1 einfach gewölbter Deckel für Erhitzungen ohne Oxydationswirkung und mehrere innere Thonzellen mit verschieden grossen Höckern g beigegeben.

Für die gute Wirkung des Ofens ist es unumgänglich nothwendig, dass der zu erhitzende Körper in der richtigen Stellung gegen das Gewölbe des Deckels und die Flamme steht, was man durch entsprechendes Abfeilen der Höcker g mit einer Glasfeile bewirkt; für die bequeme Handhabung desselben ist es ferner nöthig, dass der Schornstein, sowie die Deckel der Schaulöcher i und h sich sehr leicht abheben lassen, was durch passendes Biegen der Blechstreifen und Abfeilen des Thonstopfens erreicht wird. Es lässt sich unter anderm in diesem Ofen das Blicken des Silbers, da der Beobachter mit dem Auge bis in die unmittelbare Nähe des Silberkornes gelangen kann, in einer Schönheit zeigen, wie es wohl mit keiner anderen Einrichtung erreicht werden kann.

Um z. B. Feinsilberproben auszuführen, welche gewiss zu denjenigen Operationen gehören, die die grösste Vorsicht und genaueste Regulirung der Temperatur verlangen, setzt man die Capelle so auf die kleinen Höcker g des inneren Thoncylinders, dass zwischen dem Luftzuführungsstutzen des Deckels (mit kurzem Stutzen) und dem oberen Rand derselben, etwa $1—1^1/_2$ *mm* Raum bleibt, sodass man durch das Schauloch gerade den tiefsten Punkt des Capelleninnern übersehen kann. Dann stellt man die Flamme des Brenners so ein, dass ihr heissester Theil etwa an das Ende des Rohrstutzens zu liegen kommt und erhitzt

zunächst mit geschlossener Luftzufuhr und Schaulöchern, bei vorher ausgeglühten Capellen 10—15 Minuten, bei unausgeglühten, um das Spratzen zu vermeiden, mindestens $^3/_4$ Stunde, wobei der Ofen in sehr starkes Glühen kommt, so dass das Aeussere des Deckels dunkelroth aussieht und die zum Abtreiben nothwendige Oberhitze erzeugt wird.

Man setzt dann, indem man den Deckel möglichst kurze Zeit abhebt, das Blei ein und nach etwa 2—3 Minuten, während welcher Zeit dasselbe sich bis zur Treibtemperatur erhitzt, das Silber. Nach ferneren 3 Minuten öffnet man die Luftzufuhr. Es tritt nun, wenn der Ofen ordentlich vorgewärmt war und beim Eingeben von Blei und Silber nur ganz kurze Zeit geöffnet wurde, sofort ein starkes Treiben ein, was man bei geöffneten Schaulöchern in der bequemsten Weise beobachten kann. Da es wegen der Kleinheit aller Theile fast augenblicklich möglich ist, Temperaturänderungen vorzunehmen, so gelingt es leicht, das Silberkorn mit schönster Federglätte umgeben herzustellen.

Indem ich es unterlasse auf andere Oxydationsprocesse näher einzugehen und mir wohl bewusst bin, dass der Ofen in seiner Wirkung, da wo es gilt Massen von Proben auszuführen, natürlich von einer grossen Muffel bei Weitem übertroffen wird, gedenke ich nur noch einer Bestimmungsmethode des Kupfers, durch Ueberführung des Schwefelkupfers in Kupferoxyd, welche nach einer privaten Mittheilung des Chemikers der Dortmunder Union, Herrn Wolff, durch einfaches Glühen desselben bei genügend hoher Temperatur in der gewöhnlichen Muffel unter starkem Luftzutritt gelingt und viel bequemer als die Arbeit im Rose'schen Tiegel ist. Es lässt sich dieselbe in dem Oefchen mit Leichtigkeit ausführen, so dass in dem Kupferoxyd, wovon ich mich durch wiederholte Versuche überzeugt habe, keine Spur von Schwefel mehr nachweisbar ist.

Herr C. Desaga in Heidelberg hat die Herstellung der Oefen übernommen.

Ueber die Zersetzung von Quecksilbercyanid durch verdünnte Säuren und über den Einfluss von Natriumchlorid auf diese Zersetzung.

Von

Prof. Dr. **P. C. Plugge.**

Dass Quecksilber und Cyan grosse Neigung besitzen, sich zu verbinden, geht schon aus der starken Erhöhung der Temperatur hervor, die man wahrnimmt, sowohl beim Digeriren von Quecksilberoxyd mit verdünnter Blausäure, als auch bei der Einwirkung von gasförmiger Cyanwasserstoffsäure auf das Oxyd. Eine Anzahl anderer Entstehungsweisen sprechen noch stärker für jene grosse Neigung zur Verbindung. So entsteht z. B. Quecksilbercyanid durch Einwirkung von Blausäure auf verschiedene Hydrargyrisalze, und sogar aus den Hydrargyroverbindungen bildet es sich unter Abscheidung von metallischem Quecksilber. In diesen Fällen wird also eine stärkere Säure durch die Cyanwasserstoffsäure ausgetrieben, und wir sehen hier also gerade die umgekehrte Wirkung, welche bei den Alkaliverbindungen stattfindet, da z. B. aus Kaliumcyanid durch Schwefelsäure die Blausäure ausgetrieben wird.

Hiermit stimmt auch die Thatsache überein, dass Quecksilberoxyd den meisten Cyanmetallen das Cyan entzieht unter Freimachung der Basis. So wusste schon Proust, dass Quecksilberoxyd und Kaliumcyanid auf einander einwirken, und dass dabei Quecksilbercyanid und Kaliumoxyd entstehen, und weiter wissen wir, dass auf dieser Eigenschaft sogar eine Bereitungsmethode des Quecksilbercyanids beruht, nämlich die aus Quecksilberoxyd und Berlinerblau.

Die Kenntniss aller dieser Bildungsarten lässt mit Grund vermuthen, dass auch das fertig gebildete Quecksilbercyanid nicht so leicht zersetzt werden wird, und in der That wissen wir denn auch, dass die Auflösung nicht gefällt wird von $K\Theta H$, $(NH_4)\Theta H$, KJ oder $AgN\Theta_3$, und dass sie sich hinsichtlich der Säure ganz anders verhält als die Auflösung der Alkalicyanide. Diese letztere Eigenschaft ist jedoch noch nicht genau nach allen Seiten hin studirt, im Gegentheil hat sich mir Vieles von dem, was über die Zersetzung dieses Stoffs durch Säuren aufgezeichnet ist, als unrichtig ergeben.

Hinsichtlich des Verhältnisses von Quecksilbercyanid zu Schwefelsäure sagt Berzelius (vgl. L. Gmelin, 4. Aufl. IV. S. 411). »Das Cyanquecksilber bildet mit Vitriolöl eine kleisterartige Masse, die schwach nach Blausäure riecht und sich bei überschüssigem Vitriolöl, wahrschein-

lich durch einige Zersetzung der Blausäure, gelb färbt. Wasser scheidet aus der Verbindung einen Theil des Cyanquecksilbers ab, den andern Theil, nebst der Schwefelsäure aufnehmend; mehr Wasser löst Alles«; der schwache Blausäuregeruch deutet also auf eine Entwickelung von HCy.

Nach Proust und Ittner*) entsteht jedoch bei Erhitzung von Quecksilbercyanid mit Vitriolöl schweflige Säure und nach Berzelius*) auch Kohlenstoffdioxyd, Ammoniumsulfat und Quecksilbersulfat, was also auf eine Zersetzung der Cyangruppe deutet. Auch beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt sich nach Proust ebensowenig wie durch Kochen mit Salpetersäure Blausäure. Hager**) sagt: »Schwefelsäure, Salpetersäure, Alkalicarbonate und Aetzalkalien zersetzen es nicht«. Ueber die Wirkung organischer Säuren auf Quecksilbercyanid sind, soweit mir bekannt ist, keine Untersuchungen angestellt; als schwache Säuren hält man sie aber für noch weniger im Stande, die Umsetzung zu bewirken, als die anorganischen Säuren (vgl. z. B. Sonnenschein. Gerichtl. Chem. S. 105). In Betreff der Chlorwasserstoffsäure wird allgemein angenommen, dass sie im Stande ist, das Quecksilbercyanid unter Bildung von Quecksilberchlorid und Blausäure zu zersetzen. Nur ist man nicht allseitig einverstanden über die nothwendige Concentration der Säure für diese Zersetzung; L. Gmelin bemerkt z. B., dass die Blausäure bei Anwendung von überschüssiger Salzsäure umgewandelt werden kann in Ammoniak und Ameisensäure, so dass eine Verbindung von Sublimat und Salmiak übrig bleibt.

Berthelot***) hat vor wenigen Jahren das Verhältniss von Salzsäure zu Quecksilbercyanid klar beleuchtet. Bei seinen Untersuchungen über die Weise, wie eine Basis sich vertheilt zwischen zwei in Auflösung befindlichen Säuren, kommt er zu der folgenden Entscheidung: »En général, un acide monobasique déplace vis-à-vis d'une base donnée un autre acide monobasique, qui dégage moins de chaleur que lui,

---

*) Vgl. Gmelin IV., S. 411.

**) Pharm. Praxis II., S. 133. — Beiläufig sei hier bemerkt, dass Hager irrt, wenn er sagt: „Kaliumjodid gibt damit einen rothen im Ueberschuss der Kaliumjodidlösung auflöslichen Niederschlag". Es gehört nämlich zu den abweichenden Eigenschaften des Quecksilbercyanids, dass die neutrale Auflösung nicht präcipitirt wird durch Kaliumjodid; dies ist denn auch der Grund, dass die Bereitung eines Doppelsalzes von Jodkalium-Quecksilbercyanid (das auch Hager erwähnt a. a. O. S. 134) möglich ist.

***) Recherches calorimétriques sur l'état des corps dans les dissolutions, sixième mémoire. — Ann. d. chim. et d. phys. 4. série (1873) 30, 456.

les deux sels formés étant tous deux soluble dans la quantité d'eau employée«. Durch seine Untersuchungen wird bewiesen, dass die Wärme, welche frei wird, wenn man auf Quecksilberoxyd das eine Mal Blausäure und das andere Mal Salzsäure einwirken lässt, im ersteren Falle grösser ist als im letzteren. Berthelot gibt an:

HCl étendu + HgO précipité = HgCl dissous entwickelt + 9,64 cal.
HCy étendu + HgO précipité = HgCy dissous entwickelt + 15,40 cal.

Lässt man weiter Blausäure auf Quecksilberchlorid einwirken, dann gelangt man zu einer Wärmeentwickelung, die nach Berthelot gerade mit dem oben erhaltenen Plus übereinstimmt.

HCy (1 Aeq. = 16 *l*) + HCl (1 Aeq. = 4 *l*) entwickelt + 0,0 cal.
HgCl (1 Aeq. = 16 *l*) + HCy (1 Aeq. = 4 *l*) entwickelt + 5,9 cal.

Bertholt sagt: »Cette chaleur étant degagée tout entière dans la réaction de l'acide cyanhydrique sur le chlorure de mercure, il en résulte la preuve que cet acide déplace complétement l'acide chlorhydrique uni a l'oxyde de mercure dans les dissolutions. Les affinités des deux acides dissous seront donc inverses vis-à-vis de l'oxyde de mercure, l'acide cyanhydrique déplaçant l'acide chlorhydrique dans ce dernier cas, bien qu'il soit réputé un acide beaucoup plus faible«.

Die Reaction für diesen Fall, d. h. für die Auflösung in Wasser wird dargestellt durch die Formel

$$HgCl_2 + 2\,HCy = HgCy_2 + 2\,HCl.$$

Durch weitere Versuche hat Berthelot bewiesen, dass bei der Reaction zwischen den wasserfreien Körpern, z. B. bei der Einwirkung von gasförmiger HCl auf Quecksilbercyanid gerade Wärmeverlust eintritt, m. a. W., dass in diesen Fällen gerade die umgekehrte Reaction stattfinden muss.

$$HgCy_2 + 2\,HCl = HgCl_2 + 2\,HCy.$$

Dies bestätigt auch die Erfahrung, da wie bekannt, bei Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf Quecksilbercyanid schon in der Kälte HCl gebildet wird.

Dass nun das Quecksilbercyanid doch auch durch die wässerige Auflösung von Chlorwasserstoff zersetzt wird, was den oben gefundenen Zahlen und der daraus abgeleiteten Formel zu widersprechen scheint, erklärt Berthelot folgendermaassen: »C'est d'ailleurs la même réaction, qui intervient dans la préparation ordinaire de l'acide cyanhydrique, la décomposition du cyanure de mercure par l'acide chlorhydrique concentré étant due à la réaction de l'acide chlorhydrique anhydre, qui consiste

dans les liqueurs avec l'hydrate défini, ou qui prend naissance sous l'influence de la chaleur«.

Die Ansichten über die schwierige Zersetzbarkeit von Quecksilbercyanid durch verdünnte Säuren sind auch übergegangen in die Handbücher über Toxicologie und gerichtliche Chemie. Hinsichtlich der Wirkung folgern manche aus der obenerwähnten Unzersetzbarkeit, dass es nicht durch seinen Cyangehalt wirken kann, sondern als Quecksilbergift betrachtet werden muss.

Sonnenschein (a. a. O. S. 104) sagt: »die Angabe, dass nur die Zersetzung durch den sauren Magensaft die giftige Wirkung bedingt, ist auch als vom chemischen Standpunkt unberechtigt zu rectificiren, da selbst concentrirte mineralische Sauerstoffsäuren das Quecksilbercyanid nicht zersetzen und dies noch weniger bei den organischen im Magensaft befindlichen Säuren der Fall sein kann«. Gegen diese Folgerung, die überdies nicht richtig sein würde, ist auch noch einzuwenden, dass im Magensafte nicht nur organische Säuren vorkommen, sondern auch freie Salzsäure, also gerade die Säure, wodurch Quecksilbercyanid am leichtesten unter Bildung von Blausäure zersetzt wird. In dem »United States Dispensatory« — fourteenth Edition 1870, p. 1250 — wird denn auch gerade im Hinblick hierauf gesagt: »The dose is from the sixteenth to the eighth of a grain, which should not be exceeded, as the medecine may meet with free muriatic acid in the stomach«.

Nach dem Urtheil der meisten Toxicologen (van Hasselt, Werber, Taylor, Husemann, u. a.) würden beide Bestandtheile der Verbindung ihre Wirkung geltend machen. Dies ist jedoch noch nicht genügend durch die Erfahrung und durch Versuche bestätigt; die Literatur kennt nur vier oder fünf Fälle von Vergiftungen mit Quecksilbercyanid und die dabei beobachteten Symptome würden für Quecksilbervergiftung sprechen. Eine grössere Anzahl Versuche mit Thieren von Pelikan und später von Tolmatscheff*) scheinen jedoch mehr auf Blausäurevergiftung zu deuten, so dass diese Streitfrage noch nicht als entschieden betrachtet werden darf.

Hinsichtlich der Auffindung von Quecksilbercyanid im Mageninhalt, Speisebrei u. s. w. findet man in den Handbüchern über gerichtliche Chemie allgemein die Ansicht ausgesprochen, dass man bei Destillation mit verdünnten Säuren kein HCy im Destillat erhält. Dragen-

---

*) Hoppe-Seyler. Medic. chem. Unters. Heft II., S. 279.

dorff*) sagt: »Cyanquecksilber würde erst bei Einwirkung von concentrirter Säure zur Zersetzung kommen und Blausäure dem Destillat mittheilen«, und ferner, »Uebrigens hat man nur dann nöthig, auf Cyanquecksilber zu reagiren, wenn Quecksilber bei der Untersuchung auf Metallgifte dargethan worden«. Hager**) äussert sich, wo er über die Abscheidung von Blausäure durch Destillation mit verdünnten Säuren spricht, folgendermaassen: »Nach einer Vergiftung damit (mit Cyanquecksilber) wird der Nachweis des Cyans in der Weise, wie vorstehend angegeben ist, unmöglich«, u. s. w.

Ganz im Widerspruch mit diesen Angaben bekam ich bei der Destillation eines Quecksilbercyanid enthaltenden Speisebreies, der mit Weinsäure angesäuert war, ein Destillat, worin mit den verschiedenen Reagentien die Blausäure auf das deutlichste nachgewiesen werden konnte. Dieses abweichende Resultat veranlasste mich zu den folgenden Untersuchungen, durch welche ich eine Antwort zu finden suchte auf die Fragen: 1. Ob das Quecksilbercyanid in der That so unzersetzlich durch schwache und verdünnte Säuren ist, wie man allgemein annimmt, und 2. Ob bei der Destillation in dem oben von mir angeführten Falle nicht vielleicht Einflüsse im Spiele sein könnten, welche die Austreibung der Cyanwasserstoffsäure beförderten?

Das Quecksilbercyanid, das für diese Untersuchung angewandt wurde, war völlig weiss, gut krystallisirt und galt für »purissimum«. Um jedoch Bedenken gegen etwaige Unreinheit des Präparates auszuschliessen, wurde es noch zuvor untersucht. Die concentrirte wässerige Lösung reagirte ganz neutral (Abwesenheit von Quecksilberoxycyanid), wurde nicht präcipitirt durch KJ, KΘH oder (NH_4) ΘH (Abwesenheit von Sublimat und sonstigen Quecksilbersalzen) und ebenfalls nicht durch $AgN\Theta_3$ (Abwesenheit von löslichen Chloriden und von Alkalicyaniden).

Die Säuren, die für diese Untersuchung angewandt wurden (ich gebrauchte Schwefelsäure, Weinsäure, Oxalsäure und Salzsäure), waren alle rein und, was hier ausdrücklich bemerkt werden muss, die drei ersteren völlig chlorfrei. Das Natriumchlorid war chemisch rein.

Bei den verschiedenen Destillationsversuchen wurden die Quantitäten von Quecksilbercyanid und Säuren derartig gewählt, wie sie theoretisch für eine vollständige Zersetzung genügen würden, z. B.

*) Die gerichtl. chem. Ermittelung d. Gifte 2. Aufl. S. 63.

**) Untersuchungen I, S. 590.

$$HgCy_2 + H_2SO_4 = HgSO_4 + 2\,HCy.$$
$$(252) \qquad (98) \qquad (2 \times 27 = 54)$$

Deshalb wurde zuvor der Säuregehalt der Schwefelsäure und Salzsäure bestimmt, dann die Quantitäten der Säuren berechnet, in denen die theoretisch verlangte Quantität H_2SO_4 oder HCl vorkommt. Die Schwefelsäure enthielt 97 % H_2SO_4, anstatt 98 Gewichtstheile reiner Säure mussten also 101,038 Gewichtstheile gebraucht werden. Die Salzsäure, welche bei der ersten Reihe von Proben angewandt ward, enthielt 24,466 % HCl, d. h. 73 Theile HCl in 298 Säuretheilen. Bei den späteren Versuchen wurde eine Salzsäure mit 31,805 % HCl angewandt, also mit 73 Theilen HCl in 229,5 Säuretheilen.

Das Verhältniss und die Quantität, welche bei der Destillation genommen wurde, war $^1/_{100}$ des Molekulargewichts in Grammen, also 2,52 *g* Quecksilbercyanid, 1,01 *g* Schwefelsäure (= 0,98 *g* H_2SO_4) oder 1,5 *g* Weinsäure, oder 1,26 *g* krystallisirte Oxalsäure oder 2,98 *g* Salzsäure mit 24,466 % HCl (= 0,73 *g* HCl) oder endlich 2,295 *g* Salzsäure mit 31,805 % HCl (= 0,73 *g* HCl).

Bei jedem der Versuche wurden 125 *cc* Wasser angewandt, das Quecksilbercyanid und die Säure gesondert in Theilen des Wassers gelöst und dann vermischt. Die gemischte Flüssigkeit wurde in einen Glaskolben von ca. 400 *cc* Inhalt gegossen, dieser mit einem Liebig'schen Kühler in Verbindung gesetzt und genau 100 *cc* Flüssigkeit abdestillirt. Ein Theil des Destillats wurde für eine qualitative Untersuchung gebraucht, während in einem anderen Theile die Blausäure bestimmt wurde. Einige Male geschah dies als Controle durch Präcipitation mit $AgNO_3$ und Trocknen des AgCy bei 100° C. bis zu constantem Gewicht. Da diese Bestimmungen sehr gut übereinstimmten mit den Resultaten, die beim Titriren mit $^1/_{10}$ Normal-$AgNO_3$-Lösung erlangt wurden, gab ich letzterer Methode, als schneller zum Ziele führend, den Vorzug.

Die folgenden Zahlen geben das Resultat dieser Untersuchung an. Aus dem Quecksilbercyanid, das sich in dem Kolben befand, konnten 540 *mg* HCy gebildet werden, gemäss dieser Quantität ist auch der Gehalt HCy in Procenten ausgedrückt, der mit 100 *cc* Destillat überging. In der ersten und zweiten Reihe wurden die obengenannten Quantitäten Säure angewandt, in der dritten Reihe wurde 4 mal die theoretisch verlangte Quantität genommen, um zu untersuchen, ob Vermehrung des Säuregehalts innerhalb enger Grenzen einen Einfluss ausübt.

2,52 *g* $HgCy_2$ = 540 *mg* HCy in 125 *cc* Flüssigkeit	Destillation mit H_2SO_4	Destillation mit $C_4H_6O_6$	Destillation mit $C_2H_2O_4 + 2H_2O$	Destillation mit HCl	Berechnet in Procenten. mit H_2SO_4	mit $C_4H_6O_6$	mit $C_2H_2O_4 + 2H_2O$	mit HCl
I. In 100 *cc* Destillat.	6,0 *mg*	7,2 *mg*	12,6 *mg*	369,36 *mg*	1,111 %	1,333 %	2,333 %	68,4 %
II. In 100 *cc* Destillat.	6,48 *mg*	8,64 *mg*	9,264 *mg*	378,0 *mg*	1,2 %	1,6 %	1,716 %	70,0 %
III. In 100 *cc* Destillat.	10,8 *mg*	12,09 *mg*	29,55 *mg*	426,0 *mg*	2,0 %	2,238 %	5,472 %	78,89

Durch diese Zahlen wird nachgewiesen, dass auch sehr verdünnte Salzsäure im Stande ist, Quecksilbercyanid zu zersetzen unter Bildung von Cyanwasserstoffsäure; der Unterschied mit den übrigen Säuren ist bedeutend und, wie aus der Vergleichung mit den Ziffern der dritten Reihe hervorgeht, lässt sich durch Vermehrung des Säuregehalts innerhalb enger Grenzen wohl etwas mehr HCy austreiben, doch bleibt die absolute Quantität gering. Es ist bemerkenswerth, dass Oxalsäure bei allen Bestimmungen ein günstigeres Resultat gab als Schwefelsäure und Weinsäure.

Nach den hier erlangten Resultaten wäre also Destillation mit Salzsäure zur Auffindung von Quecksilbercyanid zu empfehlen. Da jedoch bei der Kochhitze sogar verdünnte Salzsäure die Masse für eine weitere Untersuchung ungeeignet machen kann, habe ich eine andere Methode gesucht und habe diese gefunden in dem gleichzeitigen Zusatz von Oxalsäure und Natriumchlorid zur Masse, die destillirt werden soll. Das Verhältniss von Quecksilbercyanid und Säure blieb wie in der ersten und zweiten Reihe; es wurden jedoch jedes Mal 1,17 *g* reines Natriumchlorid hinzugefügt. Der günstige Einfluss dieses Stoffs auf die Austreibung der Blausäure geht hervor aus den Zahlen der vierten Reihe, die wir zu leichter Uebersicht noch einmal mit den übrigen Reihen in eine Tabelle vereinigen.

2,52 *g* Hg Cy_2 = 540 *mg* HCy in 125 *cc* Flüssigkeit	Destillation mit $H_2 SΘ_4$	Destillation mit $€_4 H_6 Θ_6$	Destillation mit $€_2 H_2 Θ_4 + 2 H_2 Θ$	Destillation mit H Cl	Berechnet in Procenten. mit $H_2 SΘ_4$	mit $€_4 H_6 Θ_6$	mit $€_2 H_2 Θ_4 + 2 H_2 Θ$	mit H Cl
I. In 100 *cc* Destillat.	6,0 *mg*	7,2 *mg*	12,6 *mg*	369,36 *mg*	1,111 %	1,333 %	2,333 %	68,4 %
II. In 100 *cc* Destillat.	6,48 *mg*	8,64 *mg*	9,264 *mg*	378,0 *mg*	1,2 %	1,6 %	1,716 %	70,0 %
III. In 100 *cc* Destillat.	10,8 *mg*	12,09 *mg*	29,55 *mg*	426 *mg*	2,0 %	2,238 %	5,472 %	78,89 %
IV. In 100 *cc* + Na Cl.	284,9 *mg*	155,52 *mg*	248,4 *mg*		50,9 %	28,8 %	46,0 %	

Bei einem Versuch mit derselben Quantität Quecksilbercyanid und Oxalsäure, jedoch der doppelten Menge Natriumchlorid, destillirten in 100 *cc* Flüssigkeit 256,5 *mg*, d. h. 47,5 % der anwesenden Blausäure über, eine zu geringe Differenz mit den vorhergegangenen Versuchen, um eine Vermehrung der Menge Na Cl für nothwendig zu halten.

Da bei allen den obigen Versuchen eine grosse Quantität ($^4/_5$) der Flüssigkeit abdestillirt war, was bei der Auffindung in organischen Massen und Organen Schwierigkeiten bieten kann, wurde auch das Verhältniss der Blausäure in den nach einander überdestillirten Theilen bestimmt. Bei dem folgenden Versuche (2,52 *g* Hg Cy_2, 1,26 *g* $€_2 H_2 Θ_4 + 2 H_2 Θ$ und 1,17 *g* Na Cl) wurden jedesmal 25 *cc* Destillat besonders gesammelt und die darin befindliche Blausäure bestimmt.

Die 1ten 25 *cc* Destillat enthielten 129,06 *mg* = 23,9 % H Cy.
Die 2ten 25 *cc* « « 43,2 *mg* = 8,0 % «
Die 3ten 25 *cc* « « 27,54 *mg* = 5,1 % «
Die 4ten 25 *cc* « « 22,14 *mg* = 4,1 % «

Ein zweiter derartiger Versuch, bei welchem die doppelte Menge Na Cl (2,34 *g*) angewandt wurde, führte zu den folgenden Resultaten:

Die 1ten 25 *cc* Destillat enthielten 162,0 *mg* = 30 % H Cy.
Die 2ten 25 *cc* « « 46,98 *mg* = 8,7 % «
Die 3ten 25 *cc* « « 24,30 *mg* = 4,5 % «
Die 4ten 25 *cc* « « 23,22 *mg* = 4,3 % «

Um den Werth dieser Methode ferner zu prüfen, machte ich noch eine grosse Anzahl Destillationsversuche mit kleinen Quantitäten Quecksilbercyanid. Dazu wurden zuvor zwei Lösungen bereitet.

I. Quecksilbercyanidlösung; 1 *cc* enthält 10 *mg* $HgCy_2$ = 2,128 *mg* HCy.
II. Natriumchloridlösung; 1 *cc* enthält 4,64 *mg* NaCl (1 *cc* NaCl-Lösung = 1 *cc* $HgCy_2$-Lösung).

Bei der Aufsuchung der Blausäure im Destillate wurden die folgenden Reagentien angewandt: a. Guajak-Kupfersulfat, b. Rhodaneisen-Reaction, c. Berlinerblau-Reaction, d. Silbernitrat und e. Reagens von Lassaigne.

Einige Versuche mögen hier nach meinen Aufzeichnungen zum Beweise angeführt werden.

1) Eine Mischung von 10 *cc* Lösung I, 10 *cc* Lösung II, 30 *cc* Wasser und einige Kryställchen Oxalsäure; hiervon abdestillirt 10 *cc* Flüssigkeit, die mit allen Reagentien a, b, c, d und e sehr starke Reactionen gab.

2) Aus einer der ebengenannten ganz gleichen Mischung, also mit 100 *mg* $HgCy_2$ oder 21,28 *mg* HCy, wurden 2 mal 10 *cc* Destillat besonders gesammelt und darin das HCy bestimmt.

   Die 1ten 10 *cc* enthielten 5,4 *mg* = 25 % HCy.
   Die 2ten 10 *cc* « 2,16 *mg* = 10,1 % «

3) Es wurde destillirt eine Mischung von 2 cc Lösung I, 2 *cc* Lösung II, 46 *cc* Wasser und ein Paar Kryställchen Oxalsäure. In 10 *cc* Destillat bekam ich sehr deutliche Blausäure-Reactionen: a. und b. sogleich sehr stark, c. zuerst grünlichblaue Farbe, doch schon nach Verlauf von einigen Stunden ein blaues Präcipitat und farblose obenstehende Flüssigkeit, d. sogleich starke Trübung, e. keine Reaction.

4) Schliesslich wurde noch destillirt eine Mischung von 1 *cc* Lösung I, 1 *cc* Lösung II, 48 *cc* Wasser und einigen Kryställchen Oxalsäure. Auch hier waren die Reactionen a, b, c und d noch so stark, dass ich ohne Zweifel noch eine weitere Verdünnung hätte vornehmen können.

Für unseren Zweck genügt jedoch das hier Mitgetheilte; es zeigt, dass man in der hier befolgten Weise sogar bei einer sehr geringen Menge Quecksilbercyanid noch deutliche Blausäurespuren im Destillat erhält.

Im letzten Falle (4) enthielt die Lösung nur 1 Theil $HgCy_2$ auf 5000 Theile Flüssigkeit gleich 1,064 Theile HCy auf 25000 Theile Flüssigkeit.

Der Schluss ist demnach vollkommen berechtigt, dass man aus Flüssigkeiten, die nur $^1/_{25000}$ Blausäure bez. die entsprechende Menge Quecksilbercyanid enthalten, durch Destillation mit etwas NaCl und Oxalsäure, eine Flüssigkeit erhält, in der noch unwiderlegliche Spuren von Blausäure nachzuweisen sind.

Stoffe, die ausser Quecksilbercyanid schon Natriumchlorid enthalten, wie dies bei Speisen und bei dem Mageninhalt meistens der Fall sein wird, geben natürlich bei Destillation nach Hinzufügung der Säure allein schon ein Blausäure enthaltendes Destillat. Dies erklärt denn auch das oben von mir angeführte Resultat, dass ich durch Destillation eines Speisebreies mit Weinsäure ein stark blausäurehaltiges Destillat erhielt.

Groningen, Januar 1879.

Studien über das Ebullioskop.

Von

Professor **P. Waage.**

Das von Vidal und Maligand construirte Ebullioskop ist im Jahre 1875 von Dumas, Dessains und Thénard einer gründlichen Untersuchung unterworfen worden. Der Bericht dieser Gelehrten ist in den Comptes rendus T. LXXX, p. 1114 veröffentlicht worden. In demselben Jahre hat Griessmayer in Dingler's polyt. Journale Bd. 218, p. 262 einige Versuche mitgetheilt, die zu dem Zwecke angestellt waren, um zu prüfen, in wie weit dies Instrument sich für Bieruntersuchungen eigne. Da sowohl die französischen, als der deutsche Chemiker durch diese ihre Untersuchungen bereits vor 3 Jahren zu dem Schlusse geführt worden sind, dass das Ebullioskop unter allen bisher bekannten Mitteln zur Alkoholbestimmung den ersten Rang einnimmt, so könnten die nachfolgenden Untersuchungen möglicherweise überflüssig erscheinen. Da indessen bei der von mir vorgeschlagenen Besteuerung des Bieres nach seinem Alkoholgehalt auch die Anwendbarkeit dieses Instrumentes als Controlmittel zur Sprache gebracht werden dürfte,

so habe ich es doch für nicht ganz unzweckmässig gehalten, einige der Untersuchungen zusammenzustellen und zu veröffentlichen, welche im hiesigen chemischen Laboratorium mit diesem Instrumente im Laufe der letzten Jahre ausgeführt worden sind und speciell auf die oben angedeutete Verwendung desselben Rücksicht nehmen.

Bei mehreren dieser Untersuchungen haben mich die Herren L. Schmelk und K. Grav, Studenten an hiesiger Universität, bereitwilligst unterstützt, wofür ich denselben hiermit meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

Erste Versuchsreihe.

Um die Angaben des Ebullioskops für solche Mischungen, die nur Alkohol und Wasser enthalten, zu prüfen, wurden 3 Spirituslösungen bereitet.

Die Lösung a enthielt 3,80 Volumproc. Alkohol. Ihr Eigengewicht bei 15° C. (mit Wasser von derselben Temperatur verglichen) wurde aus zwei Versuchen gleich 0,994480 und 0,994487 *) gefunden.

Die Lösung b enthielt 9,17 Volumproc. Alkohol. **)
« « c « 16,34 « «

Diese drei Mischungen wurden verschiedene Male im Ebullioskop geprüft, und diese Proben wurden absichtlich bei verschiedenen Barometerständen vorgenommen, um gleichzeitig zu ermitteln, ob das Einstellen des Nullpunktes nach dem Siedepunkt des Wassers wirklich dazu ausreicht, um die einzelnen Bestimmungen vom jedesmaligen Barometerstande unabhängig zu machen. Die angegebenen Barometerhöhen sind corrigirt und auf 0° reducirt.

*) Sämmtliche im Folgenden angegebenen Bestimmungen des Eigengewichtes sind mittelst Sprengels Pyknometer ausgeführt. Siehe diese Zeitschrift **13**, 162.

**) Die Auflösungen b und c sind vom ersten Assistenten Wleugel untersucht, ihre Eigengewichte findet man angeführt im ersten Jahresbericht der Justizbehörde, Beilage IV, p. 9 und 16.

Barometerstand. mm	Auflösung a 3,80 %	Auflösung b 9,17 %	Auflösung c 16,34 %
738,80	—	9,15 %	—
739,20	3,75 %	—	16,20 %
743,70	3,85	9,18	—
743,80	3,85	—	16,25
747,50	3,70	—	16,25
748,86	3,80	9,10	—
750,36	—	—	16,20
750,85	3,85	—	16,35
753,95	—	9,14	—
756,00	3,80	9,10	16,20
757,30	—	9,08	16,25
762,73	3,85	9,18	16,34
	Mittel 3,806 %	Mittel 9,133 %	Mittel 16,255 %

Die grösste Abweichung vom wahren Werthe ist hier in der Reihe a = 0,10 % (dieser Fehler kommt nur einmal vor), in der Reihe b = 0,07 % und in der Reihe c = 0,14 %.

Die Versuche zeigen, dass der Barometerstand keinen Einfluss auf die Genauigkeit des Resultates hat. Dagegen scheint die Scala des angewendeten Instrumentes ein wenig ungenau justirt zu sein, namentlich in Bezug auf die höheren Alkoholgehalte, insofern der Unterschied zwischen der wahren Stärke und dem Mittel der beobachteten Werthe bei a 0,006, bei b 0,037 und bei c 0,085 % beträgt. Ich habe im Folgenden auf diesen constanten Fehler keine Rücksicht genommen, da derselbe bei einer Alkoholmischung von der Stärke des Bieres nur ungefähr 0,01 % ausmacht. Erst bei Gehalten von gegen 20 % würde derselbe auf 0,10 % steigen.

Zweite Versuchsreihe.

Das Instrument hat zwei Marken, deren eine dazu dient, um zu zeigen, wie viel Wasser bei der Nullpunktsbestimmung einzufüllen ist, während die andere die Menge der zu jedem Versuch nöthigen Alkoholmischung angibt. Bis zur ersten Marke angefüllt, fasst das Instrument ungefähr 25 *cc*, bis zur anderen ungefähr 75 *cc*. Ich habe mich durch Versuche davon überzeugt, dass man bei Anwendung reinen Wassers denselben Nullpunkt erhält, ob man nun das Instrument bis an

die obere oder bis an die untere Marke füllt.*) Die Alkoholmischung a gab befriedigende Resultate, selbst wenn man statt 75 *cc*, wie vorgeschrieben, 50 *cc* oder 80 *cc* anwandte. Auch die Mischung b gestattete ohne merkbaren Fehler oder Unbequemlichkeit eine Variation der Menge, während dagegen bei der Mischung c keine bedeutendere Abweichung von der vorgeschriebenen Menge stattfinden durfte, wenn das Resultat zuverlässig bleiben sollte.

Dritte Versuchsreihe.

Von reinem, absolutem Alkohol wurde eine Spiritusauflösung von 23,1 Volumproc. hergestellt. (Auflösung A.) Durch Eindampfung von 5 Flaschen bairischen Biers auf ungefähr $^3/_4$ *l* und Verdünnung dieser Extractlösung auf 1 *l*, wurde eine Auflösung erhalten, welche in 100 *cc* 18 *g* Extract enthielt**) (Auflösung B).

Mit diesen beiden Auflösungen wurden folgende 15 Versuche in der Weise angestellt, dass vermittelst Pipetten verschiedene Mengen von A und B herausgenommen und in Literkolben gebracht wurden, in welchen sie, unter Umschütteln, bis zur Marke verdünnt wurden. Darauf wurden diese Lösungen im Ebullioskop geprüft.

Nr. 1 a.	100 *cc* von A wurden in einen $^1/_4$ Literkolben gebracht und mit Wasser bis zur Marke verdünnt. Die Auflösung zeigte im Ebullioskop	9,15 %	
Nr. 1 b.	100 *cc* von A in derselben Weise behandelt, zeigten	9,05 %	
		Mittel	9,10 %
Nr. 2 a.	50 *cc* von A, auf $^1/_4$ *l*, zeigten	4,70 %	
Nr. 2 b.	50 *cc* von A ebenso	4,60 %	
		Mittel	4,65 %
Nr. 3.	25 *cc* von A, auf $^1/_4$ *l*, zeigten		2,31 %
Nr. 4.	25 *cc* von B, auf 100 *cc* verdünnt, also mit 4,5 % Extract, zeigten		—0,05 %
Nr. 5.	50 *cc* von B auf 100 *cc* verdünnt, also 9,0 % Extract enthaltend, zeigten		0,00 %
Nr. 6.	Auflösung B mit 18 % Extract zeigten		0,10 %

*) Möglicherweise kann bei der Anwendung von hartem Wasser die Menge des Wassers auf die Bestimmung des Nullpunkts einigen Einfluss haben.

**) Im Folgenden als 18 % bezeichnet.

		Alkohol %	Extract %		Alkohol %	Diff. %
Nr. 7.	50 cc A, 50 cc B auf $^1/_4$ l also mit	4,65	3,6	zeigten	4,70	0,05
Nr. 8.	50 cc A, 100 cc B auf $^1/_4$ l « «	4,65	7,2	«	4,90	0,28
Nr. 9.	50 cc A, 200 cc B auf $^1/_4$ l « «	4,65	14,4	«	5,20	0,58
Nr. 10.	100 cc A, 25 cc B auf $^1/_4$ l also mit	9,1	1,8	«	9,35	0,25
Nr. 11.	100 cc A, 50 cc B auf $^1/_4$ l « «	9,1	3,6	«	9,60	0,50
Nr. 12.	100 cc A, 100 cc B auf $^1/_4$ l « «	9,1	7,2	«	9,90	0,80
Nr. 13.	100 cc A, 150 cc B auf $^1/_4$ l « «	9,1	10,8	«	10,15	1,05
Nr. 14.	50 cc von Nr. 10, verdünnt auf 100 cc, also mit	4,55	0,9	«	4,65	0,10
Nr. 15.	50 cc von Nr. 13, verdünnt auf 250 cc, also mit	1,82	2,16	«	1,82	0,00

Aus den Versuchen Nr. 4, 5 und 6 ergibt sich, dass der Nullpunkt nicht in irgend nennenswerther Weise dadurch verändert wird, dass das Wasser Bierextract enthält.

Aus den Versuchen Nr. 7—15 ersieht man dagegen, dass, wenn Alkohol und Bierextract gleichzeitig zugegen sind, das Ebullioskop nicht mehr den wahren Alkoholgehalt der Mischung angibt. Das Instrument zeigt immer zu hoch, und dieser Fehler wächst sowohl mit steigenden Alkoholgehalten, als mit steigenden Extractgehalten. Doch scheint die Alkoholmenge in dieser Hinsicht einen grösseren Einfluss auszuüben, als die Extractmenge.

Die vorliegenden Untersuchungen lassen sich nicht dazu benutzen, um aus ihnen das Gesetz abzuleiten, welches die Abhängigkeit des besprochenen Fehlers von der Alkohol- und Extractmenge angibt. Für diesen Zweck ist einmal die Anzahl der Versuche zu gering; dann können aber auch, und dies ist von ebenso grosser Bedeutung, die beschriebenen Versuche nach ihrer ganzen Natur nicht auf den Grad von Genauigkeit Anspruch machen, dessen es dem empfindlichen und feinen Ebullioskope gegenüber bedürfte. Die Fehler, welche man dadurch begeht, dass man nur Pipette und Literkolben zur Herstellung der einzelnen Mischungen in Anwendung bringt, sind zweifelsohne für grösser anzusehen, als die, welche in den Ebullioskopangaben selbst ihren Grund haben. Das hier angewendete Verfahren ist blos gewählt, um in losen Umrissen eine Uebersicht über die Wirkungsart dieser Fehlerquellen zu

erlangen. In Bezug auf die Anwendbarkeit des Ebullioskops als Controlapparat bei der Bierbesteuerung ist es übrigens auch nur eine Frage von untergeordnetem Interesse, in welcher Weise die Fehler von jedem der beiden Bestandtheile, Extract und Alkohol, abhängig sind. Denn müsste man, um den wirklichen Alkoholgehalt des Bieres zu ermitteln, nothwendig erst den Extractgehalt desselben oder den ursprünglichen Würzegehalt kennen, so würde dadurch die Controle in nicht geringem Grade erschwert werden. Hält man aber daran fest, dass die Grenzen, innerhalb welcher der Vergährungsgrad eines Bieres variiren kann, keinen besonders weiten Spielraum bieten, und dass daher ein Bier mit hohem Alkoholgehalt auch immer einen verhältnissmässig hohen Extractgehalt haben wird, während Bier von geringem Alkoholgehalt immer einen verhältnissmässig niedrigen Extractgehalt haben muss, so liegt bereits von vornherein die Annahme nahe, dass jener Fehler, soweit es sich um Bierproben handelt, sich mit ziemlicher Sicherheit direct schon aus der Alkoholmenge des Biers allein wird ableiten lassen. Folgende Versuchsreihe wird zeigen, mit welchem Grad von Genauigkeit sich der Fehler bei unseren bairischen Bieren allein aus dem Alkoholgehalt derselben ermitteln lässt.

Vierte Versuchsreihe.

Die angewendeten Biersorten wurden in den Jahren 1877 und 1878 zu verschiedenen Zeiten von den verschiedenen Brauereien hiesigen Ortes eingekauft. Die Alkoholmenge wurde theils direct im Biere durch das Ebullioskop (Spalte B der Tabelle), theils dadurch bestimmt, dass man von 250 *cc* Bier $^1/_3$—$^2/_3$ abdestillirte, das Destillat auf $^1/_4$ *l* verdünnte, und darauf das Eigengewicht des Destillates mittelst des Pyknometers von Sprengel bei 15° C. bestimmte (Spalte C). Die Spalte D enthält die aus dem Eigengewichte abgeleiteten Volumprocente. Bisweilen wurde das Destillat auch noch im Ebullioskop geprüft (Spalte E). Die Proben der bairischen Biere sind in zwei Gruppen getheilt, je nach dem ihr Alkoholgehalt über oder unter 6 Volumproc. betrug. Schliesslich folgen noch einige Analysen von obergährigen Bieren mit 2—4 Volumproc. Alkohol.

Versuchs-Nr.	Volumprocente durch d. Ebullioskop direct bestimmt.	Spec. Gewicht des Destillats.	Volumprocente des Bieres in dem Destillat bestimmt durch d. sp. Gew.	Volumprocente des Bieres in dem Destillat bestimmt durch d. Ebullioskop.	Differenz D—E.	Differenz B—D oder B—E.	Bier von:
A	B	C	D	E	F	G	
11	6,30	0,99143	6,07	6,10	— 0,03	0,23	Actien-Brauerei.
13	5,98 / 6,05 } 6,02	0,99193 / 0,99186	5,67 / 5,72 } 5,70	5,75	— 0,05	0,32	Frydenlund's Brauerei.
14	6,00	0,99178 / 0,99184	5,78 / 5,75 } 5,77	5,76	+ 0,01	0,23	Nora-Brauerei.
15	6,55	0,99107	6,33	6,35	— 0,02	0,22	Actien-Brauerei.
17	6,60 / 6,55 } 6,58	0,99113 / 0,99107	6,28 / 6,33 } 6,31	6,30	+ 0,01	0,27	dito.
19	6 02 / 6,05 } 6,04	0,99185	5,73	5,75	— 0,02	0,31	Schou's Brauerei.
26	6,58	0,99098	6,40	6,38	+ 0,02	0,18	Nora-Brauerei.
27	6,15	—	—	6.00	—	0,15	dito.
28	6,20	—		6,00		0,20	dito.
29	6,10	—	—	5,95	—	0,15	dito.
30	6.55	—	—	6,35	—	0,20	dito.
32	6,25	—	—	6,08	—	0,17	Schou's Brauerei.
33	6,20	—	—	6,00	—	0,20	Frydenlund's Brauerei.
39	6,50	—		6,30	—	0,20	Actien-Brauerei.
				Mittel	— 0,010	0,216	
1	5,36	0,99263	5,21	—	—	0,15	Ringnäs' Brauerei.
2	5,36	—	5,20	—	—	0,16	dito.
4	5,52	0,99245	5,37	—	—	0,15	dito.
6	5,50	0,99249	5,34	5,31	+ 0,03	0,16	dito.
8	5,90	—	5,80	—	—	0,10	Moss' Brauerei.
12	5,85	0,99203 / 0,99193	5,60 / 5,69 } 5,65	5,65	0,00	0,20	Frydenlund's Brauerei.
16	6,00 / 5,95 } 5,98	0,99184 / 0,99178	5 74 / 5,78 } 5,76	5,76	0,00	0,22	Nora-Brauerei.
18	5,58 / 5,55 } 5,57	0,99234 / 0,99229	5,35 / 5,39 } 5,37	5,38	— 0,01	0,20	Eger's Brauerei.
20	5.60 / 5,55 } 5,58	0,99223	5,44	5,50	— 0,06	0,14	Nora-Brauerei.
21	5,58 / 5,55 } 5,57	0,99226	5,42	5,45	— 0,03	0,15	Eger's Brauerei.
22	5,75	0,99214	5.52	5,50	+ 0,02	0,23	dito.
24	5.95	0,99167 / 0.99170	5,87 / 5,85 } 5,86	5,85	+ 0,01	0,09	Nora-Brauerei.
25	5,50	0,99227 / 0,99222	5,41 / 5,45 } 5,43	5,40	+ 0,03	0,07	Frydenlund's Brauerei.
31	5.20	—	—	5,00	—	0,20	Forseth's Brauerei.
34	5,95	—	—	5,80	—	0,15	Nora-Brauerei.
35	5,15	—	—	5,00	—	0,15	Ytteborg Brauerei.
36	5,75	—	—	5,60	—	0,15	Eger's Brauerei.
37	5,70	—	—	5,50	—	0,20	Christiania Brauerei.
38	5,71	—	—	5,55	—	0,16	Ringnäs' Brauerei.
				Mittel	— 0,001	0,159	

Versuchs-Nr.	Volumprocente durch d. Ebullioskop direct bestimmt.	Spec. Gewicht des Destillats.	Volumprocente des Bieres in dem Destillat bestimmt durch		Differenz D—E.	Differenz B—D oder B E.	Bier von:
			d. sp. Gew.	d. Ebullioskop.			
A	B	C	D	E	F	G	
			Obergährige Biere.				
3	4,44	—	4,38		—	0,06	Ringnäs' Brauerei.
9	4,45	—	4,38	—	—	0,07	Nora Brauerei.
10	4,25	—	4,13	—	—	0,12	dito.
41	4,00	—	—	3,82	—	0,18	dito.
					Mittel	0,108	
5	2,70	—	2,62	—	—	0,08	Gleiche Volumina bair. Bier u. Wasser.
42	3,75	—	—	3,75	—	0,00	Schou's Brauerei.
43	2,35	—	—	2,40	—	— 0,05	Actien-Brauerei.
44	2,25	—	—	2,25	—	0,00	Frydenlund's Brauerei.
45	2,85	—	—	2,78	—	0,07	Eger's Brauerei.
					Mittel	0,02	

Man wird aus den Zahlen der Reihe F ersehen, dass die durch das Ebullioskop im Destillate gefundenen Alkoholmengen nahe mit den aus dem specifischen Gewicht abgeleiteten Werthen übereinstimmen. Die Mittelzahl der Abweichungen in sämmtlichen 16 Versuchen ist 0,006 %. Ich habe hier, ebenso wie bei der ersten Versuchsreihe, diese Abweichung ausser Betracht gelassen, und deshalb bei der Bestimmung des für das Bier geltenden constanten Fehlers die Ebullioskopangaben des Destillats als von gleichem Werth mit den specifischen Gewichtsbestimmungen angesehen.

Für bairisches Bier, welches im Ebullioskop über 6 Volumproc. zeigt, muss man, den oben angeführten 14 Versuchen zufolge, 0,216 % vom abgelesenen Alkoholgehalt abziehen. Wenn das Instrument für diesen constanten Fehler, dessen wahrscheinliche Unsicherheit nur 0,009 % beträgt, corrigirt ist, wird die wahrscheinliche Unsicherheit welche jeder Beobachtung anhaftet, sich auf 0,035 % belaufen.

Bei bairischem Bier, welches im Ebullioskop einen Alkoholgehalt von 5—6 Volumproc. aufweist, zeigt das Instrument durch den Einfluss des Extractes 0,159 % zu hoch. Nach Abzug dieses constanten Fehlers, dessen wahrscheinliche Unsicherheit 0,007 % beträgt, wird die Angabe des Instrumentes in diesem Intervall mit einem wahrscheinlichen Fehler von 0,028 % behaftet sein.

Der constante Fehler ist bei obergährigem Bier von 4—5 Volumproc. Alkoholgehalt gleich 0,11 % und für Bier von 2—4 Volumproc. gleich 0,02 % gefunden. Da aber die letzten beiden Zahlen nur aus wenigen Versuchen abgeleitet sind, können dieselben auf grosse Genauigkeit nicht Anspruch machen.

Man wird sehen, dass bei den corrigirten Ebullioskopbestimmungen des Bieres in keinem der oben angeführten 42 Versuche die Abweichung vom wahren Werthe 0,1 % erreicht.

V. Warum zeigt das Ebullioskop beim Bier einen zu hohen Alkoholgehalt?

Die französischen Chemiker, welche 1875 das Ebullioskop untersuchten, fanden, dass der Siedepunkt einer alkoholischen Flüssigkeit durch gewisse aufgelöste feste Stoffe zum Steigen, durch andere zum Fallen gebracht werde. Wenn der Extract im Biere in ähnlicher Weise die Wirkung hat, dass das Bier bei einer niedrigeren Temperatur siedet, als man nach seinem Alkoholgehalt erwarten würde, so liesse sich dieses Verhalten in der Weise erklären, dass man annähme, einer oder mehrere Bestandtheile des Extractes hätten sich mit dem Alkohol vereinigt und Verbindungen gebildet, die flüchtiger seien, als der Alkohol.

Um diesen Gedanken zu prüfen, habe ich Alkoholmischungen von der Stärke des Bieres auf ihr Verhalten zu Bernsteinsäure, Milchsäure, Essigsäure, Essigäther, Glycerin, Hopfen und Kohlensäure untersuchen lassen. (Mit letzterer war die Auflösung unter höherem Druck gesättigt.) Diese Stoffe wurden einzeln ungefähr in derselben Menge zugesetzt, in welcher sie im Biere vorzukommen pflegen, ohne dass man jedoch bei diesen Versuchen eine merkbare Verschiebung des Siedepunktes der alkoholischen Flüssigkeit nachzuweisen vermochte. Der constante Fehler scheint somit nicht darin seinen Grund zu haben, dass irgend einer der Bestandtheile des Extractes mit dem Alkohol eine chemische Verbindung eingeht.

Da Bierextract, in Wasser aufgelöst, in keinem merklichen Grade den Siedepunkt des letzteren verrückt (siehe dritte Versuchsreihe Nr. 4, 5 und 6), so könnte man sich ferner vorstellen, dass das Ebullioskop bei seiner Anwendung auf Biere eigentlich nicht den Alkoholgehalt des Bieres, sondern den Alkoholgehalt der Spiritusmischung angäbe, welche übrig bleiben würde, nachdem man alle festen Bestandtheile aus dem Bier entfernt hätte.

Diese Annahme lässt sich durch folgende Versuche prüfen.

Nr. 1. Die Mischung Nr. 9 in der dritten Versuchsreihe besass das Eigengewicht 1,051 *). 100 *cc* enthielten 4,65 *cc* Alkohol und 14,4 *g* Extract. In 100 *g* finden sich also 13,7 *g* Extract, 3,52 *g* Alkohol und 82,78 *g* Wasser. Denkt man sich nun den Extract entfernt, so werden sich in 100 *g* des Restes 4,07 *g* Alkohol, d. h. 5,09 Volumprocent. finden. Durch das Ebullioskop fand man, wie oben angeführt, 5,20 %.

Nr. 2. Die Mischung 11 derselben Versuchsreihe hatte das Eigengewicht 1,003. Da 100 *cc* der Mischung 9,1 *cc* Alkohol und 3,6 *g* Extract enthalten, lässt sich der Alkoholgehalt in entsprechender Weise auf 9,3 Volumprocent berechnen, während das Ebullioskop 9,6 % angab.

Nr. 3. Eine Probe Exportbier (Eigengewicht 1,0205) zeigte im Ebullioskop 5,4 % und enthielt 7,35 % Extract. **) Wird der Alkoholgehalt durch Subtraction von 0,16 corrigirt, so werden 100 *g* Bier 4,08 *g* Alkohol und 88,57 *g* Wasser enthalten, und also finden sich in 100 *cc* der Mischung der letzteren beiden Stoffe 5,5 *cc* Alkohol.

Nr. 4. Eine andere Probe Exportbier vom Eigengewichte 1,017 enthielt 5,94 % Extract und zeigte im Ebullioskop 6,2 %, corrigirt 5,98 %. Der Alkoholgehalt wurde hier in ähnlicher Weise auf 6,2 % berechnet.

Nr. 5. Eine dritte Probe Exportbier, Eigengewicht 1,020, Extract 7,12 % und Alkohol 5,70 % gibt einen berechneten Alkoholgehalt von 5,79 %.

Diese Versuche scheinen nicht unbedingt die Richtigkeit der oben angeführten Vermuthung zu bestätigen. Jedenfalls wird man zahlreicherer genau ausgeführter Versuche bedürfen, um die Frage zum Austrag zu bringen, ob der constante Fehler des Instrumentes dem Biere gegenüber in der angedeuteten Weise sich wird erklären lassen.

Vorschläge zur Verbesserung der Construction des Ebullioskops.

1) Die Scala darf nicht in der verticalen Ebene liegen, da man bei dieser Stellung derselben immer Schwierigkeit haben wird, eine

*) Dieses und die folgenden Eigengewichte sind mittelst eines Aräometers bei 15° C. bestimmt.

**) Bestimmt durch Eindampfung von 200 *cc* Bier und Verdünnung des Residuums auf das ursprüngliche Volumen. Mittelst eines Aräometers wurde nun das Eigengewicht bestimmt, und daraus die Extractmenge abgeleitet nach W. Schulze's Tabellen in der Zeitschrift für das gesammte Brauwesen 1878, p. 266.

gute Beleuchtung derselben zu erreichen. Die Ablesung würde bequemer und sicherer vor sich gehen können, wenn man der Ebene des Messingarmes eine Neigung von 45° gäbe.

2) Die Scala muss zwischen 0 und 10% in zehntel Procente getheilt sein.

3) Der verschiebbare Zeiger darf nicht aus einem dünnen, verbiegbaren Messingstreifen bestehen, sondern muss durch eine verschiebbare Platte ersetzt werden, welche gerade vor dem Thermometerrohr, das sie bogenförmig überbrückt, eine rechtwinklige Oeffnung hat. Die Platte deckt nach unten hin die oberste Partie der Theilungslinien auf der beweglichen Scala. Die Einstellung und Ablesung kann mit Hülfe einer auf der Platte aufgezogenen, verticalen, geraden Linie vor sich gehen. Diese müsste oberhalb der rectangulären Oeffnung anfangen und sich an der unteren Seite derselben bis dahin fortsetzen, wo die Platte die Theilungslinien der Scala erreicht. In der rechtwinkligen Oeffnung wäre ein Faden anzubringen.

4) Endlich muss der runde Deckel, welcher das Kochgefäss abschliesst, mit einem Handgriff oder einem soliden Arm versehen sein, mit Hülfe dessen man den Deckel auch dann, wenn der Apparat erhitzt ist, sicher aufschrauben kann, ohne sich der Gefahr auszusetzen, das Thermometerrohr zu zerbrechen.

5) Sollte man wünschen, dem Instrument eine solche Einrichtung zu geben, dass man den Nullpunkt desselben nach einer Barometerablesung einstellen könnte, ohne erst den Siedepunkt des Wassers bestimmen zu müssen, so braucht man zu diesem Zweck nur eine Millimetereintheilung am äusseren Ende des festen Messingarmes anzubringen. Hat man dann noch ein paar Nullpunktsbestimmungen bei verschiedenem Barometerstand vorgenommen, so wird man für jedes Instrument sich leicht eine Tabelle anfertigen können, welche nachweist, bei welchem Millimeterstrich der Nullpunkt bei den verschiedenen Barometerständen liegt. Bei den beiden Instrumenten, welche ich zu benutzen Gelegenheit gehabt habe, muss der Nullpunkt ziemlich genau um 0,5 *mm* für jedes Millimeter, um welches der Barometerstand variirt, verschoben werden. Die Einstellung des Nullpunktes vermittelst einer solchen Scala wird jedoch kaum dieselbe Genauigkeit des Resultates erreichen lassen, wie das gewöhnliche Verfahren.

6) Wenn der Werth für den constanten Fehler des Ebullioskops dem Biere gegenüber bekannt ist, so kann der Fabrikant, falls dies wünschenswerth erscheint, das Instrument für Bier justiren. Da die Procentscala beweglich ist, und sich abnehmen lässt, könnten auch für dasselbe Instrument zwei Scalen angefertigt werden, die eine für Bier, die andere für reine Spiritusmischungen.

Christiania, im Februar 1879.

Ueber die Bestimmung der Nitrate in sehr verdünnten Lösungen.

Von

Albert R. Leeds.

Verschliesst man eine Kochflasche mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen, in dessen einer Bohrung eine Welter'sche Sicherheitsröhre angebracht ist, während die andere die Röhre trägt, welche die Dämpfe in das zu colorimetrischer Prüfung geeignete und zugleich als Condensator dienende Glasrohr führt, stellt man somit einen Apparat dar, wie er häufig zum Abdestilliren geringer Mengen Ammoniak, sei es prä-existirender, sei es aus Nitraten durch Reduction erzeugter, gebraucht wird, so kann man sicher sein, dass derselbe bei quantitativen Bestimmungen falsche Resultate liefert und sich zur qualitativen Nachweisung geringer Mengen von Ammoniak oder von Nitraten gar nicht eignet.

Wenn man einen solchen Apparat auf's Sorgfältigste mit ganz ammoniakfreiem Wasser reinigt, liefert er doch, wenn darin reines Wasser destillirt wird, ein Destillat, welches auf das Nessler'sche Reagens schwach reagirt. In höherem Grade ist dies der Fall, wenn in die Flasche mit Kupfer überzogenes Zink oder fein-zertheiltes graues Roheisen, welches ich vor Kurzem zur Reduction der Nitrate in alkalischer Lösung empfohlen habe, bringt.

Ein Beispiel wird diesen Ausspruch beweisen. 4 *g* fein zertheilte Zinkspäne wurden mit einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd behandelt, die so resultirende Kupfer-Zink-Batterie durch Asbest filtrirt, zwanzigmal mit destillirtem und endlich mit ganz ammonfreiem Wasser gewaschen. Die Menge des Waschwassers betrug im Ganzen 1250 *cc*. Fein zertheiltes graues Roheisen wurde in derselben Weise behandelt.

Beide wurden mit Wasser in Kochflaschen von obiger Einrichtung destillirt, nachdem man daraus 3 mal 50 *cc* Wasser destillirt hatte. Erhalten wurden folgende Resultate:

			Kupfer-Zink.	Roheisen.
1. Destillation	50 *cc*	Wasser . . .	0,04 *mg* H_3N	0,03 *mg* H_3N.
2. «	50 «	« . . .	0,01 « «	0,01 « «
3. «	50 «	« . . .	0,01 « «	0,03 « «
4. «	50 «	« . . .	0,05 « «	0,01 « «
5. «	50 «	« . . .	0,03 « «	0,01 « «
6. «	50 «	« . . .	0,01 « «	0,01 « «
7. «	50 «	« . . .	0,02 « «	0,02 « «
8. «	50 «	« . . .	0,01 « «	—
		Total . . .	0,18 *mg* H_3N	0,11 *mg* H_3N.

Man erhielt die höheren Resultate, wenn man die Destillation zur Trockne fortsetzte. Die Destillationen wurden bei der achten unterbrochen; aber es ist möglich, dass man gleiche Resultate erlangt haben würde, wenn man die Operation unbestimmte Zeit hindurch fortgesetzt hätte.

Der oben beschriebene Apparat ist daher durch einen viel einfacheren zu ersetzen, mit welchem gute Resultate erhalten werden. Er besteht nur aus einer tubulirten Retorte mit Glasstopfen, deren Hals so tief wie möglich in das zur colorimetrischen Vergleichung bestimmte, in kaltem Wasser stehende Rohr eingeschoben ist. Fugen finden sich somit an dem Apparate nicht.

In diesen mit Wasser vollständig gereinigten Apparat brachte man, nachdem man zunächst dreimal ganz reines Wasser aus der Retorte abdestillirt hatte, sowohl eine wie oben dargestellte Zink-Kupfer-Batterie, als auch 6 *g* Roheisen und destillirte dann nach Zusatz reinen Wassers wiederum. In je 50 *cc* der Destillate wurde der Ammoniakgehalt bestimmt. Die erhaltenen Resultate ergeben sich aus folgender Uebersicht:

			Mit Wasser.	Mit Wasser.
1. Destillation	50 *cc*	Wasser . .	0,01 *mg* H_3N	0,01 *mg* H_3N.
2. «	50 «	« . .	0,0075 « «	0,0025 « «
3. «	50 «	« . .	0,0025 « «	0,0025 « «
			Mit Cu-Zn.	Mit Roheisen.
4. Destillation	50 *cc*	Wasser . .	0,01 *mg* H_3N	0,02 *mg* H_3N.
5. «	50 «	« . .	0,005 « «	0,005 « «
6. «	50 «	« . .	0,0025 « «	—

Es ergibt sich somit, dass — falls kleine Spuren der Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs nach der genannten Methode qualitativ nach-

gewiesen werden sollen — der Gebrauch von Kautschukstöpseln vermieden und aus dem Apparate nach dem Einbringen des reducirenden Körpers so lange Wasser destillirt werden muss, bis in dem Destillate Ammoniak nicht mehr nachgewiesen werden kann: erst dann darf man die zu prüfende Substanz in die Retorte bringen. In der That nahmen 4 *g* vollständig gewaschenen Kupfer-Zinks beim Uebertragen in die Retorte durch Berührung mit der Luft so viele stickstoffhaltige Substanzen aus derselben auf, dass bei drei Destillationen eine Reaction, welche 0,0175 *mg* Ammoniak entspricht, erhalten wurde.

Diese Resultate bieten eine Erklärung, weshalb man bei Destillation von Roheisen mit einer Natronlösung kleine Quantitäten Ammoniak erhielt *) und weshalb ein kleiner Ammoniaküberschuss erhalten wurde, als man geringe Mengen von Alkali-Nitraten unter Anwendung eines grossen Ueberschusses von Roheisen reducirte.

In dem neu vorgeschlagenen, oben beschriebenen Apparat lieferte Roheisen — unter Anwendung aller Vorsichtsmaassregeln mit Wasser und verschiedenen Mengen Natron destillirt — keine Spur Ammoniak, das angewandte Roheisen war somit zur Reduction von Nitraten vollkommen geeignet.

Um festzustellen, ob in grossem Ueberschuss angewandtes Roheisen kleine Quantitäten von alkalischen Nitraten gänzlich reducire, wurden 6 *g* vollständig gereinigtes Roheisen mit 50 *cc* Wasser und 0,0061 *g* salpetersaurem Kali destillirt. Die erhaltene Menge Ammoniak entsprach sehr genau der berechneten. Man kann somit Roheisen allein anwenden, um kleine Mengen von alkalischen Nitraten, wie sie bei der Analyse natürlicher Gewässer vorkommen, zu reduciren.

Um zu bestimmen, wie weit man alkalische Nitrate, wenn sie in verhältnissmässig grosser Menge vorhanden sind, reduciren kann, wurden 6 *g* Roheisen mit 0,4822 *g* Kalisalpeter und 75 *cc* Wasser in eine Kochflasche gebracht, welche mit einem Liebig'schen Kühlapparat in Verbindung war. Man destillirte bis zur Trockne. Das Destillat enthielt 0,0034 *g* Ammoniak, entsprechend 0,0202 *g* Kalisalpeter oder 4,2 %. In diesem Falle verhielt sich das Gewicht des Roheisens zu dem des alkalischen Nitrates wie 30 : 1, — im früheren Falle wie 1000 : 1 — auch setzte man hierbei die Destillation fort, bis kein Ammoniak mehr entwickelt wurde.

Stevens Institute of Technology. Hoboken U. S. December 1878.

*) Analytische Beiträge, diese Zeitschrift **17**, 280.

Neue Methode zur Untersuchung der Butter auf fremde Fette.

Von

Dr. J. Koettstorfer.

(Fortsetzung und Schluss.)

Auf Seite 199 u. f. dieses Jahrganges habe ich eine Methode angegeben, mittelst Verseifens durch titrirte Kalilauge die Butter von andern Fetten zu unterscheiden. Ich habe daselbst gefunden, dass 1 *g* von verschiedenen echten Butterarten 221,5—232,4 *mg* KHΘ, von andern Fetten dagegen, welche zur Verfälschung der Butter verwendet werden könnten, 197 *mg* KHΘ und weniger zur Verseifung benöthigen. Wenn man mit x die Procente des fremden, der käuflichen Butter beigemengten Fettes und mit n das zur Verseifung nothwendige KHΘ in *mg* bezeichnet, so erhält man aus 227, dem Mittel des für echte Butter erforderlichen KHΘ, und der dem Oleo-Margarin und dem Schweinefett entsprechenden Zahl 195,5 die Formel $x = (227 - n)\,3{,}17$, womit man ungefähr die Procentmenge des zugesetzten Fettes berechnen kann, wobei jedoch erst eine Butter unter 221,5 als gefälscht betrachtet werden darf.

Zur Vervollständigung des früheren Berichtes folgen hier zunächst noch mehrere in der erwähnten Weise durchgeführte Untersuchungen von echten Buttersorten, welche die bereits früher gefundene Wahrnehmung bestätigen, dass 1 *g* einer echten Butter nie weniger als 221,5 *mg* KHΘ zur vollständigen Verseifung erfordert. Dagegen muss die obere Grenze 232,4 auf 233 hinaufgerückt werden, da ein Butterfett mit 233 gefunden wurde, wenngleich die Erhöhung noch innerhalb der Grenzen der Analysen-Fehler liegt und dadurch das Mittel der zur Verseifung nöthigen Kalimenge nicht wesentlich alterirt wird.

25. Butter aus Halle an der Saale.

Subst.	Verseiftes KHΘ	auf 1 *g* Fett	Mittel
1,9165 *g*.	0,43651 *g* =	227,8	228 *mg* KHΘ.
„ 1,799 „	„ 0,41059 „ =	„ „ „ 228,2	

26. Butter aus Kärnthen.

Subst.	Verseiftes KHΘ	auf 1 *g* Fett	Mittel
1,671 *g*.	0,37507 *g* =	224,5	224,2 „ „
„ 1,5835 „	„ 0,35439 „ =	„ „ „ 223,8	

27. Butter aus Mailand.

Subst.	Verseiftes KHΘ	auf 1 *g* Fett	Mittel
2,061 *g*.	0,47233 *g* =	229,2	229 „ „
„ 1,930 „	„ 0,44146 „ =	„ „ „ 228,7	

In Fiume käufliche Butterarten.

Nr.	Subst.	Verseift. KHΘ	= auf 1 g Fett	Mittel
28.	1,827 g.	0,41583 g	227,6	227,5 mg KHΘ.
„	1,8475 „	0,4202 „	227,4	
29	1,716 „	0,3937 „	229,4	229,5 „ „
„	1,708 „	0,39196 „	229,5	
30.	1,814 „	0,41991 „	231,4	231,3 „ „
„	1,916 „	0,44272 „	231,1	

31. Butterfett oder Rindsschmalz d. i. durch Schmelzen und Abschäumen von Wasser und Käsestoff befreite Butter aus Kärnthen.

Subst.	Verseiftes KHΘ	= auf 1 g Fett	Mittel
1,674 g	0,37274 g	222,7	222,9 mg KHΘ.
„ 1,611 „	0,35954 „	223,1	

32. Butterfett aus Krain.

Subst.	Verseiftes KHΘ	= auf 1 g Fett	Mittel
1,931 g.	0,45078 g	233,4	233 „ „
„ 1,852 „	0,43068 „	232,6	

Herr Assistent Untchj hat die folgenden 4 in Fiume käuflichen echten Buttersorten untersucht.

Nr.	Subst.	Verseift. KHΘ	= auf 1 g Fett	Mittel
33.	1,744 g.	0,40333 g	231,2	231,1 mg KHΘ.
„	1,767 „	0,40814 „	230,9	
34.	1,767 „	0,39193 „	223,8	224 „ „
„	1,9669 „	0,44114 „	224,2	
35.	1,979 „	0,4501 „	227,5	227,6 „ „
„	2,1364 „	0,48616 „	227,6	
36.	2,1697 „	0,49606 „	228,6	228,7 „ „
„	2,150 „	0,49186 „	228,7	

Man sieht daraus, dass Herr Untchj zu denselben Resultaten kommt, wie ich.

Die Analysen gehen leicht und glatt vor sich, wenn man sich genau an die im ersten Berichte angegebenen Vorschriften hält; selten misslingt eine Bestimmung und in $^3/_4$ Stunden können 2 Analysen ausgeführt werden. Da sich die weingeistige Lösung von KHΘ allmählich oxydirt, so ist es zweckmässig, davon nicht zu viel im Vorrath zu halten. Ich löse immer 32 *g* käufliches Aetzkali in 1 *l* 94 procentigem Weingeist auf, von welcher Lösung dann 25 *cc* ungefähr 18 *cc* $^1/_2$ Normal-Salzsäure entsprechen. Bezüglich der Endreaction setze man so lange titrirte Salzsäure hinzu, bis dass die von Phenol-Phtaleïn herrührende violette Färbung vollständig verschwindet und die Lösung rein gelb erscheint.

Um den Einfluss des Ranzigwerdens der Butter auf diese Methode kennen zu lernen, untersuchte ich Proben von Nr. 9 (aus dem ersten Berichte) und von Nr. 30, nachdem dieselben 6 Wochen hindurch der Wärme des geheizten Laboratoriums ausgesetzt waren.

37 (9). Subst.	1,816 g.	Verseift. KHΘ	0,41438 g = auf 1 g Fett	228,2	228,1 mg KHΘ.
„ „	1,839 „	„ „	0,41904 „ = „ „ „	227,9	
38 (30). „	1,833 „	„ „	0,42166 „ = „ „ „	230,0	229,9 „ „
„ „	1,866 „	„ „	0,42865 „ = „ „ „	229,7	

Da Nr. 9 im frischen Zustande 229,6 und Nr. 30 231,3 *mg* KHO erfordern, so verlangt die ranzige Butter um 1,5 respective um 1,4 *mg* KHΘ weniger, offenbar deshalb, weil sich ein Theil der freigewordenen Säuren verflüchtigt hat. Es eignet sich übrigens, wie sich aus diesen Analysen ergibt, meine Untersuchungsmethode auch bei ranziger Butter zur Unterscheidung einer echten von einer gefälschten Waare.

Es folgen nun die Untersuchungen von mehreren Butterwaaren, welche als verdächtig galten.

39. Hochfeinste Kernbutter von Moll in Wien (100 *kg* kosten 100 fl. ö. W.).

Subst.	2,091 g.	Verseiftes KHΘ	0,46359 g = auf 1 g Fett	221,7	221,7 mg KHΘ.
„	1,852 „	„ „	0,41059 „ = „ „ „	221,7	

40. Ordinäres Butterfett aus derselben Quelle (100 *kg* kosten 68 fl. ö. W.).

Subst.	1,974 g.	Verseiftes KHΘ	0,42894 g = auf 1 g Fett	200,8	200,7 mg KHΘ.
„	1,8245 g.	„ „	0,36604 „ = „ „ „	200,6	

In Fiume käufliche Butterfettsorten.

41. Subst.	1,914 g.	Verseiftes KHΘ	0,42894 g = auf 1 g Fett	224,1	224,2 „ „
„ „	1,928 „	„ „	0,43243 „ = „ „ „	224,3	
42. „	1,942 „	„ „	0,3838 „ = „ „ „	197,6	197,3 „ „
„ „	2,143 „	„ „	0,42224 „ = „ „ „	197,0	
43. „	1,869 „	„ „	0,36982 „ = „ „ „	197,8	197,7 „ „
„ „	1,958 „	„ „	0,387 „ = „ „ „	197,6	

44. Butterfett aus Mailand.

Subst.	1,860 g.	Verseiftes KHΘ	0,35759 g = auf 1 g Fett	192,3	192,5 „ „
„	1,6075 „	„ „	0,30955 „ = „ „ „	192,6	

Demnach bestehen Nr. 39 und 41 aus reinem Butterfett; nur ist Nr. 39, wie später angegeben werden wird, sehr ranzig, während sich Nr. 41 in jeder Beziehung als gutes Butterfett erweist. Die übrigen vier Nummern sind aber gefälschte Waaren, und zwar enthält Nr. 40 bei Anwendung der Formel $x = (227 - n)\,3{,}17$ 83%, Nr. 42 94% und Nr. 43 93% fremdes Fett, während Nr. 44 wahrscheinlich gar kein Butterfett besitzt. Beim letzteren spricht die geringe Menge von zur Verseifung nothwendigem KHΘ dafür, dass es durch Mengen von gereinigtem Talg mit einem fetten Oele erzeugt worden ist. Nr. 42 und 43 dürften, wenn auch bei verschiedenen Kaufleuten gekauft, schliess-

lich aus derselben Quelle stammen, da die Differenz innerhalb der Grenzen der Analysen-Fehler liegt.

Ein ganz sonderbares Butterfett fand ich bei einem hiesigen Kaufmann, der es angeblich von Moll in Wien bezogen hatte. Dasselbe bestand bei 8—10° C. im Kaufgewölbe grösstentheils aus einer öligen Masse, in welcher Stücke eines festen Fettes schwammen. Die Untersuchung ergab folgendes:

45. Der flüssige Theil.

Subst. 1,983 *g*.	Verseiftes KHO	0,44612 *g* =	auf 1 *g* Fett	225,0	225,0 *mg* KHO.
„ 1,826 „	„ „	0,41088 „ =	„ „ „	225,0	

46. Der feste Theil.

Subst. 1,904 *g*.	Verseiftes KHO	0,44243 *g* =	auf 1 *g* Fett	221,9	221,8 „ „
„ 1,854 „	„ „	0,41088 „ =	„ „ „	221,6	

Nach dieser Analyse müssen beide Theile als von echter Butter stammend angenommen werden, denn bei keinem fällt die verbrauchte Kalimenge unter 221,5 *mg*. Ich schmolz dann beide Theile zusammen ungefähr in dem Verhältniss, in welchem sie der Kaufmann geliefert bekam und liess das Gemenge mehrere Tage in einem Raume von 10° C. stehen, in der Hoffnung, dass es erstarren würde. Es blieb aber ölig, wurde nicht einmal halb weich.

Chevreul gibt an, dass sich die geschmolzene Kuhbutter bei 17° C. in eine ölige Masse und in einen krystallinischen Talg scheide. Es ist nun möglich, dass im vorliegenden Falle diese Scheidung des Butterfettes beim Lieferanten stattfand, und dass hauptsächlich der flüssige Theil und nur wenig feste Masse zur Versendung gelangte. Uebrigens besass dieses Fett einen Grad von Ranzigkeit (weiter unten), wie mir dies bei keinem anderen Butterfett vorgekommen ist.

Eine gleiche Bewandtniss mag es mit dem Fette haben, welches mit ähnlichen Eigenschaften behaftet von Dietzell und Kressner untersucht worden ist (siehe diese Zeitschrift **18**, 83).

Aus dem Vorstehenden geht hervor, dass nach der angegebenen Methode mit wenig Mühe Verfälschungen der Butter erkannt und in den meisten Fällen wenigstens ungefähr auch der Procentmenge nach bestimmt werden können. Die Grenzen, wie weit man nach der obigen Berechnungsweise fehlen kann, sind bereits im ersten Berichte angegeben. Es lässt sich wohl nicht leugnen, dass die der Rechnung als Basis dienende, für die beigemengten fremden Fette angenommene Zahl 195,5 nur dann zu richtigen Resultaten führt, wenn die Butter mit Schweine-

fett, Talg oder Oleo-Margarin versetzt ist, dass aber diese Zahl niedriger werden müsste, wenn Oliven- oder Sesamöl oder gar Rüböl zur Erzeugung der Butter verwendet worden sind, welche alle geringere Mengen KHΘ zur Verseifung benöthigen als Schweinefett etc. In dieser Beziehung liefert wohl die Prüfungsmethode von Hehner sicherere Resultate, da alle zur Verfälschung von Butter verwendbaren Fette und Oele so ziemlich die gleiche Menge von in Wasser unlöslichen fetten Säuren enthalten. Bedenkt man aber, dass auch hier bei der grossen Verschiedenheit der echten Butterarten keine vollkommen sicheren Resultate erhalten werden und dass für die Praxis der Nachweis der groben Verfälschungen hinreicht, so verdient meine Methode der von Hehner namentlich deshalb vorgezogen zu werden, weil die erstere in Bezug auf Zeitersparniss, Leichtigkeit und Sicherheit der Ausführung die letztere weit übertrifft. Bei einzelnen gefälschten Buttersorten könnte wohl die Hehner'sche Methode mehr Auskunft geben. Z. B. von Nr. 44, Butterfett aus Mailand, erfordert 1 *g* 192,5 *mg* KHΘ zur Verseifung, also weniger als Schweinefett und dergleichen. Es folgt daraus, dass dieses Fett aus einem fetten Oel, vielleicht mit Beihülfe von Talg, erzeugt worden ist; ob Butter dabei ist, kann ich nach meiner Methode nicht erkennen. Jedenfalls können, wenn überhaupt, nur wenige Procente davon in diesem Fette enthalten sein, welche möglicher Weise durch die Methode von Hehner gefunden werden könnten.

E. Reichert (diese Zeitschrift **18**, 68) hat die letztere wohl bedeutend vereinfacht. Er verseift 2,5 *g* Butter mit 1 *g* festen KHΘ, zersetzt die Seife mit 20 *cc* zehnfach verdünnter Schwefelsäure, gibt 50 *cc* Wasser hinzu und destillirt davon 50 *cc* ab, indem er das Destillat auf ein angefeuchtetes Filter fliessen lässt, um die in Wasser unlöslichen Säuren zurückzuhalten. Beim Titriren des Destillates mit Natronlauge hat Reichert gefunden, dass bei echten Buttersorten 13—14,95, im Mittel 14 *cc*, $^{1}/_{10}$ Normal-Natronlauge erforderlich sind, während andere Fette bei gleicher Behandlung nur 0,25—0,3 *cc* benöthigen. Er glaubt die Echtheit einer Butter beanstanden zu können, sobald weniger als 12,5 *cc* verbraucht werden.

Ich kann über diese vereinfachte Methode noch kein Urtheil abgeben, weil ich dieselbe noch nicht versucht habe; aber soviel lässt sich schon von vorne herein an derselben erkennen, dass sie trotz Vereinfachung noch immer complicirter als meine ist.

Uebrigens findet bei diesen beiden Methoden eine merkwürdige

Uebereinstimmung in der Differenz der im Mittel für Butter und der für andere Fette nothwendigen Alkalimengen statt. Denn nach der Methode von Reichert beträgt für 2,5 *g* Fett dieser Unterschied 14—0,25 = 13,75 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge = 55 *mg* NaHΘ = 77 *mg* KHΘ oder für 1 *g* Fett 30,8 *mg* KHΘ, und nach meiner Methode 227—195,5 = 31,5 *mg* KHΘ für 1 *g* Fett. Tritt nun im Mittel eine solche Uebereinstimmung ein, so liesse sich auch erwarten, dass das gleiche bei Butterarten der Fall ist, denen nach meiner Methode die Zahlen 221,5 und 233 entsprechen, welche also vom Mittel am meisten abweichen. Rechnet man aber in der angeführten Weise diese Zahlen um auf die Anzahl Cubikcentimeter Natronlauge nach der Methode von Reichert, so würde man 11,6 und 16,7 *cc* $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge für 2,5 *g* Fett als äusserste Grenzen für echte Butter erhalten, und man dürfte erst dann eine Butter für gefälscht erklären, wenn weniger als 11,6 *cc* Natronlauge erfordert würden. Es ist wohl auch die wahrscheinlich verschiedene Zusammensetzung des Destillationsrückstandes bei variablen Butterarten in Betracht zu ziehen, welche auf das Endresultat der Reichert'schen Methode keinen Einfluss übt, so dass es möglich ist, dass nach dieser Methode überhaupt kein so grosser Unterschied bei den einzelnen Buttersorten auftritt; aber die bereits im ersten Berichte hervorgehobene Uebereinstimmung der grössten Differenzen, die sich nach meiner und nach Hehner's Methode für echte Butter ergeben, berechtigen mich zu der Vermuthung, dass sich auch bei weiteren Butteruntersuchungen nach Reichert's Methode die bisher aufgestellten Grenzen erweitern dürften.

Ich muss es nun den landwirthschaftlichen Versuchs-Stationen überlassen, weiter zu erforschen, in wie weit die von mir gefundenen Grenzen für echte Butter richtig sind, und welchen Einfluss die Viehrace, Nahrung etc. auf die Beschaffenheit der Butter ausüben.

Der Werth einer Butter hängt aber nicht allein von der Echtheit der Waare, sondern auch noch vom Grade des Ranzigseins oder von der Menge der freigewordenen Säuren ab. Die meisten Menschen ziehen eine gefälschte, aber nicht ranzige Butter einer solchen vor, die wohl echt ist, aber einen gewissen Grad von Ranzigkeit überschritten hat. Ich untersuchte daher die Fette auf den Gehalt von freien Sauren nach der von E. Geissler (diese Zeitschrift **17**, 393) angegebenen Methode. Die Menge der freien Säuren bezeichne ich mit Säuregraden nach Burstyn (diese Zeitschrift **17**, 390, Anm.) nur mit dem Unterschiede,

dass ich dieselben nicht auf 100 *cc*, sondern auf 100 *g* Fett beziehe; es wäre daher 1° Säure 1 *cc* Normal-Alkali auf 100 *g* Fett. Als Indicator nehme ich Phenol-Phtaleïn anstatt der von Geissler vorgeschlagenen Rosolsäure.

Zum Nachweise der Menge der freien Säure werden 3—10 *g* der umgeschmolzenen und filtrirten Butter in einem wenigstens 50 *cc* fassenden Kölbchen abgewogen und mit so viel Aether versetzt, dass sich das Fett auflöst. (Da der käufliche Aether meistens sauer reagirt, so versetzt man den Aether, bevor er zur Lösung verwendet wird, mit einigen Tropfen einer weingeistigen Phenol-Phtaleïn-Lösung und dann tropfenweise mit weingeistiger Kalilösung, bis bleibende violette Färbung eintritt.) Die ätherische Lösung des Fettes titrirt man mit weingeistiger Kalilauge unter Umschwenken, bis sich die Flüssigkeit bleibend violett färbt. Aus der verbrauchten Kalimenge und der Menge des genommenen Fettes berechnet man die Säuregrade oder die Anzahl Cubikcentimeter Normal-Alkali, welche 100 *g* Fett zur Neutralisation erfordern.

Die nachfolgenden Bestimmungen der freien Säuren der Fette beziehen sich auf die bereits oben angeführten Butterarten und Fette und es ist mit den gleichlautenden Nummern darauf hingewiesen. Die Nummern bis 24 nehmen auf die im ersten Berichte angeführten Fette Bezug.

Nr.				Nr.			
Nr. 13	enthält	3,4°	Säure.	Nr. 33	enthält	2,2°	Säure.
« 14	«	1,1°	«	« 34	«	1,0°	«
« 16	«	3,9°	«	« 35	«	3,5°	«
« 17	«	1,2°	«	« 38 (30)	«	26,1°	«
« 18	«	3,1°	«	« 39	«	20,1°	«
« 19	«	1,3°	«	« 40	«	7,5°	«
« 21	«	15,4°	«	« 41	«	6,1°	«
« 24	«	4,4°	«	« 42	«	5,0°	«
« 27	«	2,4°	«	« 43	«	7,8°	«
« 29	«	1,3°	«	« 44	«	8,2°	«
« 30	«	6,1°	«	« 45	«	41,6°	«
« 32	«	3,5°	«	« 46	«	26,5°	«

Soviel ich aus den Versuchen mit einigen dieser Fette in meinem Haushalte erfahren habe, scheinen Butterarten mit 8° Säure bereits an der äussersten Grenze eines guten Fettes zu stehen.

Fiume im März 1879.



Maassanalytische Bestimmung des Magnesiums.

Von

Dr. H. Precht,

Chemiker am Salzbergwerke Neu-Stassfurt.

Die bisher übliche Bestimmungsmethode des Magnesiums durch Fällen als phosphorsaure Ammonmagnesia ist sehr zeitraubend, besonders bei Gegenwart von Kalksalzen, deren Abscheidung zunächst erfolgen muss. Ich bediene mich daher seit längerer Zeit bei der Bestimmung des Magnesiums in den Stassfurter Salzen einer Titrirmethode, welche auf der Unlöslichkeit der Magnesia beruht.

Die in Wasser löslichen Magnesiasalze werden durch Kalilauge von bekanntem Gehalt gefällt, und der Ueberschuss mittelst einer titrirten Säure bestimmt. Um neben einer genügenden Genauigkeit schnell zum Ziele zu gelangen, ist folgende Art der Ausführung, besonders für technische Analysen, empfehlenswerth.

10 *g* Substanz werden mit 50 *cc* Kalilauge gefällt, wenn weniger, und mit 100 *cc*, wenn mehr als 50 % Magnesiumsulfat in der Substanz enthalten sind. 50 *cc* der Kalilauge neutralisiren 100 *cc* Normal-Schwefelsäure. Die Fällung kann in der Kälte oder in der Wärme geschehen, Erhitzen bis zum Sieden befördert die Abscheidung des Magnesiahydrats. Entsteht durch den letzten Zusatz von Kalilauge keine Fällung mehr, so füllt man die Maassflasche bis zur Marke und lässt nach kräftigem Umschütteln 30 Minuten ruhig stehen, nach welcher Zeit sich der Niederschlag soweit abgesetzt hat, dass man 50 *cc* zum Zurücktitriren mit $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure klar abheben kann. Aus den gefundenen Zahlen lässt sich dann leicht der Magnesiumgehalt berechnen. Von den vielen Versuchen unter Anwendung dieser Methode führe ich folgende Zahlen als Beleganalysen an.

10 *g* Bittersalzkrystalle mit 48,78 % $MgSO_4$ wurden in einem Halbliterkolben gelöst, durch 50 *cc* Kalilauge gefällt, die Maassflasche bis zur Marke gefüllt und 50 *cc* = $^1/_{10}$ der Flüssigkeit mit $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure zurücktitrirt. Es waren 19,1 *cc* erforderlich, demnach entspricht die gefällte Magnesia 80,9 *cc* Normal-Schwefelsäure = 48,54 % $MgSO_4$.

Eine in gleicher Weise ausgeführte Bestimmung im reinen Kainit ergab 16,32 % MgO, während mittelst der Magnesiabestimmung als phosphorsaure Ammonmagnesia 16,50 % MgO erhalten wurden. Die Resultate fallen um etwa 0,3 % zu niedrig aus, weil zwei negative



Fehlerquellen vorhanden sind. Zunächst bewirkt das Volum des Niederschlags eine grössere Concentration der Flüssigkeit; der hierdurch entstehende Fehler beträgt unter den gewöhnlichen Umständen bei einem Gehalt von 50% Magnesiumsulfat minus 0,08% $MgSO_4$. Ausserdem ist durch die Löslichkeit der Magnesia ein grösserer Alkaligehalt vorhanden, welcher durch die Schwefelsäure mit neutralisirt werden muss.

Nach Fresenius ist Magnesia in 55368 Th. H_2O löslich; als Mittel von mehreren Versuchen fand ich, dass sich dieselbe bei Gegenwart von Kalilauge in 62000 Wasser löst. In 50 *cc* der zum Zurücktitriren verwendeten Lösung sind 0,8 *mg* MgO gelöst, welche 0,08% MgO oder 0,24% $MgSO_4$ entsprechen. Bei Berücksichtigung der erwähnten Fehler sind die Resultate genau.

Diese Methode ist anwendbar für alle in Wasser löslichen Magnesiumsalze bei Abwesenheit von Ammoniak und Metallsalzen, bei Gegenwart einer freien Säure wird die Lösung vorher mit Kalilauge neutralisirt. Kalksalze, welche durch Kalilauge gefällt werden, müssen vor oder nach der Fällung der Magnesia durch neutrales oxalsaures Kali abgeschieden werden; auch Gyps erleidet durch verdünnte Kalilauge eine theilweise Zersetzung, dagegen bleibt oxalsaurer Kalk unverändert.

Eine andere, weniger genaue Bestimmung des Magnesiums würde in der Weise ausführbar sein, dass man Chlormagnesium in Alkohol und Aether löst, während die Chlorverbindungen der Alkalien und alkalischen Erden mit Ausnahme des Chlorlithiums darin unlöslich sind. Schwefelsaure Salze müssen vor der Behandlung mit Alkohol und Aether mit Chlorbaryum und Kalksalze mit oxalsaurem Kali gefällt werden; freie Säuren, welche etwa zugegen sein könnten, neutralisirt man am besten mit Baryumcarbonat.

Handelt es sich um die quantitative Bestimmung des Carnallits, Kainits, Kieserits und Steinsalzes neben einander, so kann in diesem Falle von der Löslichkeit des Chlormagnesiums nicht nur vortheilhafte Anwendung gemacht werden, sondern es ist dies sogar die einzig mögliche Methode, weil sich Carnallit und Kainit gegen Alkohol verschieden verhalten. Carnallit, $KCl, MgCl_2 + 6 H_2O$, zerfällt in absolutem Alkohol in lösliches Chlormagnesium und unlösliches Chlorkalium, während aus dem Kainit, $K_2SO_4, MgSO_4, MgCl_2 + 6 H_2O$, selbst in sehr fein zerriebenem Zustande kein Chlormagnesium gelöst wird. Aus der volumetrischen Bestimmung des Chlormagnesiums lässt sich der Gehalt an Chlorkalium im Carnallit berechnen.

Neues Volumenometer.

Von

Dr. F. Tschaplowitz.

(Hierzu Fig. 5 auf Taf. V.)

Um das Volumen resp. das specifische Gewicht von Körpern zu bestimmen, welche porös sind oder nicht benetzt werden sollen, benutze ich den in Fig. 5 auf Taf. V abgebildeten, auf dem Principe des Leslie'schen Volumenometers beruhenden gläsernen Apparat. Derselbe gestattet viel genauere Messungen als ersterer und ist dennoch viel einfacher als die gleichem Zwecke dienenden Instrumente von Kopp und Regnault.*) Vorausgesetzt wird, dass man unter gleicher Temperatur operirt, (oder den Temperaturänderungen entsprechende Correctionen anbringt) und über ein gutes Barometer verfügt. A ist ein halbkugliges oder cylindrisches Gefäss von beliebigem Inhalte mit gut aufgeschliffenem Deckel; B eine Kugel (oder ein Cylinder) von nahezu gleichem Inhalte. Das Rohr C ist calibrirt oder doch möglichst gleichmässig etwa 5 *mm* weit, trägt bei b eine Marke, bei d einen Hahn, ist nahe 800 *mm* lang und unterhalb des Hahnes in Länge einiger Centimeter umgebogen. An dieses Ende kann mittelst derben Gummischlauches eine 1 *m* lange Trichterröhre angefügt und durch dieselbe C und B bis zur Marke bei b mit Quecksilber gefüllt werden. Man lässt alsdann den Hahn d schliessen und bringt das zu untersuchende Object in A, setzt den Deckel (mit etwas Talg bestrichen) luftdicht auf und öffnet nun den Hahn d wieder, nachdem auch der Gummischlauch abgenommen. Das Quecksilber springt aus der Oeffnung bei d heraus (man muss deswegen den unteren Theil des ganzen Apparates in ein cylindrisches Gefäss setzen) an irgend einer Stelle von C bleibt es jedoch stehen. Man notirt nun seine Höhe, berechnet das Volumen des von Quecksilber leer gewordenen Stückes von C (oder lässt C gleich bei Beschaffung des Volumenometers graduiren) und hat nun schon, wenn das Volumen von A sowohl als von B bekannt ist, sämmtliche Daten um das Volumen des Körpers in A berechnen zu können.

Die Grösse von A richtet sich nach der Grösse der zu messenden Körper. Bei dem von mir benutzten Apparate war A = 260,5 *cc*, B = 271,6 *cc* und 24,451 *mm* des Rohres C = 1 *cc*.

Da nun zwei Luftvolumina sich umgekehrt verhalten, wie die Drucke,

*) Vergl. hierzu auch dieses Heft p. 447. D. R.

unter denen sie stehen, so muss das Volumen A sich umgekehrt zu dem sich nach dem Ausfliessen des Quecksilbers ergebenden Vol. $A + B + r$ ($r =$ Rohrstück soweit dasselbe von Quecksilber frei ist) verhalten, wie der Barometerstand (B^1) sich verhält zu $B^1 - h$ (h, die senkrechte Höhe der Quecksilbersäule in C über dem Niveau bei d). Enthält nun A einen Körper, dessen Volum bestimmt werden soll, so verhält sich nach Ausfliessenlassen des Quecksilbers das Volumen $A - x : A - x + B + r = B^1 - h : B^1$; alsdann ist

$$x = A + B + r - \frac{B^1 (B + r)}{h}.$$

Apparat zur Fettbestimmung.

Von

Dr. F. Tschaplowitz.

(Hierzu Fig. 4 auf Taf. V.)

Alle bisher vorgeschlagenen und meist sehr zerbrechlichen Fettextractionsapparate vermeiden hauptsächlich einen Fehler nicht, nämlich den, dass das Wachs der die Verschlüsse bildenden Korke das gewonnene Fett verunreinigt. Auch sind die Cylinder, in denen bei neueren Apparaten Filter und Substanz sich befinden, meist zu eng, so dass die Aetherdämpfe kleine Eruptionen veranlassen u. s. w. Die durch Fig. 4 auf Taf. V veranschaulichte Einrichtung vermeidet beides, ist leicht herzustellen und gestattet ganz besonders leicht den Gang der Operation zu verfolgen und zu reguliren. Im Wasserbad A steht ein grosses (2 *l* fassendes), cylindrisches, mit Blechdeckel verschlossenes Glasgefäss R. Durch den Blechdeckel ragt entweder eine $1^1/_2$ *m* lange und nahe 2 *cm* weite Glasröhre A^1 oder das Ende der Röhre eines Liebig'schen Kühlers. In diesem Glasgefäss R steht ein kleines, zur Aufnahme des Fettes bestimmtes, gewogenes Bechergläschen, über welchem auf einem aus Glasstab gebogenen Dreieck mit Fuss ein Glastrichter mit Filter und Substanz hängt. Verschluss bei D und E ist sehr leicht herstellbar mittelst eines benetzten Streifchens Fliesspapier. Im Winter und in kalten Räumen genügt die Kühlung mittelst des senkrecht aufgesetzten Rohres A^1, auf welches ein Trichter behufs etwaiger Nachfüllung von Aether gesetzt wird. Man gibt zu Anfang den Aether in das kleine Becherglas. Sobald man das Wasser im Wasserbade nahe

dem Siedepunkt gebracht hat, beginnt auch schon der im Rohre A^1 verdichtete Aether auf die Substanz in B zu tropfen. In W befindet sich kaltes Wasser.

Vorrichtung zum Versetzen des Reiters beim Wägen.

Von

Professor **Marx**.

(Hierzu Fig. 6 u. 7 auf Taf. V.)

An einer feineren Analysenwage hat mir der verstorbene Mechanikus Zimmermann in Stuttgart eine Vorrichtung zum Versetzen des Reiters angebracht, welche sich mir bei 17 jährigem Gebrauch als sehr bequem erwiesen hat, weil die kleinsten Versetzungen des Reiters sich mit ihr sehr sicher herbeiführen lassen, während dies bei der gewöhnlichen Schiebstangenvorrichtung durch die häufig stossweise vor sich gehenden Bewegungen meist nicht der Fall ist.

Bei der zu beschreibenden Einrichtung wird der Reiter wie gewöhnlich an einem Arm aufgehängt, dessen auf- und niedergehende Bewegung in der gebräuchlichen Weise hervorgebracht wird, während die Verschiebung längs des Wagebalkens dadurch erreicht wird, dass der den Reiter tragende Arm an einem Schlitten angebracht ist, der hin- und hergezogen wird mit Hülfe einer Saite, die über 2 Rollen läuft, von welchen die eine gedreht werden kann.

Fig. 6 auf Taf. V zeigt die Verticalansicht der Einrichtung, wenn man sich hinter dem Wagekasten sitzend denkt, Fig. 7 ist die Horizontalansicht, beide in natürlicher Grösse. A ist eine der Seitenwände des Wagekastens; durch sie geht die Messingröhre B, geführt durch die an A fest angeschraubte Messingscheibe C; andererseits liegt die Röhre B in dem Kugellager bei E, das durch die Säule F getragen wird. Diese ist oben am Wagekasten angeschraubt und zwar so, dass die Röhre B der einen Wagebalkenhälfte entlang bis über die Mitte der Wage hinausreicht. Durch die seitliche Stellung von F lässt sich leicht die Röhre B parallel dem Theil des Wagebalkens stellen, auf welchem der Reiter versetzt werden soll. Die Röhre B ist hinten mit einem Schlitz s s versehen, der etwas länger ist als der mit dem Reiter zu bestreichende Schenkel des Wagebalkens.

Ferner ist über die Röhre B ein Röhrenstück D hergeschoben, das auf B hin- und hergezogen werden kann; an ihm ist der Arm a festsitzend, an welchem der Reiter aufzuhängen ist. An D ist innen ein Messingstück angeschraubt, das D als Führung im Schlitze s s dient und an dieser Messingführung sind innen 2 Häkchen bei h, an denen die Enden einer Darmsaite d befestigt sind. Diese Saite geht über die 2 Rollen r und r'. r' sitzt fest in der Röhre B, während r an der Axe des Knopfes g ausserhalb des Wagekastens festsitzt, so dass wenn g gedreht wird, sich mit ihm die Rolle r dreht, wodurch sich die Saite d und der Schlitten D mit seinem Arm a vor- oder rückwärts bewegen.

Damit die Saite stets gespannt werden kann, ist g nicht mit B verbunden, sondern geht durch ein Röhrenstück f, das in die Röhre B eingeschoben ist. Röhre B hat oben und unten die Schlitze s' und s'', in welchen g geführt ist. Mit f ist die Schraube a verbunden, die durch die Schraubenmutter b geht; durch passendes Drehen von b wird sich die Saite spannen lassen.

Das Arbeiten mit der Vorrichtung geschieht nun einfach in der Art, dass man den Knopf g mit der rechten Hand fasst, wonach durch Neigen des Knopfes g nach vorwärts oder rückwärts der Arm a mit dem Reiter sich neigt oder hebt, durch Drehung von g wird er vorwärts oder rückwärts geführt.

Eine derartige Einrichtung habe ich sonst noch nirgends gesehen und da ich sie als sehr zweckmässig befunden habe, wollte ich nicht versäumen, sie allgemeiner bekannt zu machen.

Jodbestimmung im Varec.

Von

Dr. **Otto Schott.**

(Hierzu Fig. 1 auf Taf. V.)

Bei Inbetriebsetzung einer Jodfabrik in Spanien war dem Verfasser die Aufgabe gestellt, eine leichte und schnell auszuführende Bestimmungsmethode des Jods in den Aschen der Seepflanzen zu ermitteln, um danach den Werth der angekauften Rohmaterialien binnen kurzer Zeit und bei höchstmöglicher Genauigkeit festzustellen. Die Exactheit der

analytischen Methoden ist, wie aus dem geringen Gehalte des Varecs an Jod hervorgeht (0,1—1,5 % J) von grosser Wichtigkeit, da selbst geringe Abweichungen der Analysenergebnisse leicht beträchtliche Unterschiede im Werthe des Materials und in den Betriebsresultaten veranlassen.

Als Bestimmungsform entschied sich der Verfasser für das freie Jod und als anzuwendende Methode zur Bestimmung desselben wählte er die allgemein gebräuchliche Bunsen'sche unter Verwendung unterschwefligsauren Natrons als Maassflüssigkeit (nach Schwarz). Eine Benutzung beider Maassflüssigkeiten bei jeder Bestimmung durch Zurücktitriren des Ueberschusses von unterschwefligsaurem Natron durch $^1/_{10}$ Jodlösung hielt der Verfasser bei Anwendung gut bereiteter, filtrirter Stärkelösung nicht für nothwendig, da ihm die Umwandlung aus kräftigem Blau in Farblosigkeit durch einen einzigen, letzten Tropfen von $^1/_{10}$-Normal-unterschwefligsaurem Natron immer gelang und durch Weiterzusatz eines Tropfens Jodlösung das Blau wieder hervorgerufen werden konnte.

Die Ueberführung der Salze des Varec in Lösung kann einerseits dadurch geschehen, dass man ein bestimmtes Gewicht der getrockneten und gepulverten Masse (25—50 *g*) mit warmem Wasser mehrmals unter den nöthigen Vorsichtsmaassregeln auslaugt, filtrirt, zu 1 *l* vollfüllt und dann einen Bruchtheil davon (100 *cc*) zur Weiterbearbeitung in Behandlung nimmt oder aber andererseits in der Art, dass man den grössten Theil der wasserlöslichen Salze unberücksichtigt lässt und als Lösungsmittel Alkohol anwendet, welcher bekanntlich die Jodmetalle leicht in Lösung nimmt. Dieses letztere Verfahren schien dem Verfasser durch schnellere Ausführbarkeit, Beseitigung des grössten Theiles der Schwefelverbindungen und durch die Möglichkeit grössere Jodquantitäten ansammeln zu können von einigem Vortheil, weshalb er es genauer prüfte und nach zahlreichen Versuchen zu folgender Behandlung kam: Das getrocknete Varecpulver wird mit einer solchen Menge destillirten Wassers versetzt, dass es zur bequemen Lösung der Salze in der Wärme ausreicht; man verdampft dann bis etwa auf die Hälfte, fügt hochgradigen oder absoluten Alkohol in reichlicher Menge zu, filtrirt, wäscht 4—5 mal gut mit warmem Alkohol aus und verdampft das Filtrat, das dann nach Aufnahme mit Wasser zur ferneren Behandlung geeignet ist. Obschon diese Methode gute Resultate gab und in der Trennung der Jodmetalle von den übrigen Salzen und Schwefelverbindungen ein

Vorzug zu finden ist, so kehrte der Verfasser doch wieder, wegen des nicht unbeträchtlichen Preises für aufgewendeten Alkohol, zur Lösung in Wasser zurück, da hierbei ebenso scharfe Resultate erhalten wurden und das Vorhandensein grösserer Jodmengen zur Titrirung, wegen der ausserordentlichen Schärfe des maassanalytischen Verfahrens, nicht gerade nothwendig ist.

Hat man nun die Jodverbindungen in wässeriger Lösung, sei es nach der einen oder anderen der beiden besprochenen Verfahrungsweisen, so bieten sich zur Abscheidung des Jods hauptsächlich zwei Wege dar. Der erste nach Golfier-Besseyre besteht darin, so lange Chlorwasser von unbestimmtem Werth zu der Lösung zu setzen, bis das anfangs ausgeschiedene Jod in Fünffach-Chlorjod übergegangen ist (Endreaction Chloroform oder Stärke) und dann durch Zusatz einer entsprechenden Menge von Jodkalium den dem JCl_5 gehalt entsprechenden Jodgehalt — also das Sechsfache der ursprünglichen Menge — mittelst Normal-unterschwefligsauren Natrons zu bestimmen. Obschon das Verfahren unter Umständen gut ist, so gab es doch hier wegen Vorhandenseins geringer Mengen Brom und organischer Substanzen nicht so zuverlässige Resultate, wie das folgende, welches in der Destillation des Jods unter Zusatz von Eisenverbindungen besteht. Nach dem Duflos'-schen Verfahren soll man die jodhaltige Flüssigkeit unter Zusatz von Eisenchlorid in eine vorgeschlagene Jodkaliumlösung destilliren; besser ist jedoch als Jod ausscheidende Substanz die Anwendung von schwefelsaurem Eisenoxyd oder Eisenoxydammoniakalaun (Mohr), wodurch ganz constante und sichere Resultate erhalten werden, während das Eisenchlorid leicht überdestillirt*) und je nach der Dauer des Siedens ungenaue und manchmal unbrauchbare Zahlen gibt.

Man versetzt 100 *cc* der auf 1 *l* verdünnten Lösung der Salze mit einigen Tropfen Schwefelsäure, lässt 24 Stunden zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs warm stehen, filtrirt die auf $^1/_2$—$^1/_3$ ihres Volumens eingedampfte Flüssigkeit, zur Trennung vom Schwefel, durch ein kleines Filter, wäscht mit Aufwendung der geringsten Menge Wasser aus und benutzt unter Zusatz von schwefelsaurem Eisenoxyd zur Destillation den auf Taf. V Fig. 1 abgebildeten Apparat, der sich leicht aus den einfachsten, in jedem Laboratorium vorhandenen Glasgegenständen herstellen

*) Das Ueberdestilliren von Eisenchlorid entspricht nicht meinen Erfahrungen, vergl. diese Zeitschrift **6**, 94. R. F.

lässt und der nach des Verfassers Erfahrungen recht gute Dienste leistet. Die Skizze macht die Function des Apparates leicht verständlich; nur sei bemerkt, dass der verticale Theil des in das U-Rohr führenden Glasröhrchens bis einige Millimeter unter den tiefsten Spiegel der Jodkaliumlösung reicht. Man wende nur ein geringes Volum Jodkaliumlösung an, da nach Versuchen des Verfassers ein solches ausreicht um alles Jod zu verdichten und Joddämpfe, in dem freien Raume zwischen Stopfen und Flüssigkeit, Zeit genug zur Verdichtung haben, welche ja ausserdem noch durch das Kühlwasser im Becherglase unterstützt wird.

Nachdem die in der Retorte befindliche Flüssigkeit 10—15 Minuten gekocht hat, ist gewöhnlich alles Jod übergegangen. Man unterlasse es jedoch niemals, nach Unterbrechung der Operation und Erkaltung die der Destillation unterworfene Flüssigkeit, mittelst Schwefelkohlenstoffs oder Chloroforms auf Jod zu prüfen, denn manchmal kann nur andauerndes Kochen gegen etwaige Jodverluste schützen.

Auf gewichtsanalytischem Wege mittelst Palladiumchlorürs gab ein Varec aus Cudillero (Nordküste Spaniens): 0,376 % Jod.

Derselbe Varec nach obigem Verfahren in Wasser gelöst und das freie Jod abdestillirt lieferte:

0,328 % Jod
0,338 « «
0,305 « «
0,338 « «

Derselbe Varec unter Extraction der Jodmetalle mit Alkohol und Bestimmung des Jods nach Golfier-Besseyre gab:

0,338 % Jod
0,364 « «
0,304 « «

2 mit besonderer Sorgfalt in Gegenwart des Verfassers hergestellte Varecsorten aus Obiñana ergaben:

I. Sorte: 1,701 % Jod
1,676 « «
II. Sorte: 1,426 « «
1,426 « «

Witten, Anf. April 1879.

———

Berichtigung.

Von

Ad. Claus.

In dem letzten Heft dieser Zeitschrift lese ich einen Aufsatz des Herrn Nessler aus Carlsruhe, dessen Schlusssatz auf Seite 239 mit folgenden Worten beginnt: »Endlich theilt Herr Claus nur als Curiosum mit, dass französische Weine 2—4 *g* schwefelsaures Kali im Liter sollen enthalten können. Ich gönne dem Herrn Claus das Vergnügen, hier nach seiner Ansicht ein Curiosum gefunden zu haben.« Die Stelle meiner früheren Notiz über Weinuntersuchung, welcher von Nessler diese Auffassung zu Theil wird, lautet wörtlich (vergl. diese Zeitschr. **17**, 317): »Ebenso möchte ich die von Herrn Nessler aufgestellte Ansicht, dass der Chemiker den Gehalt von 2—4 *g* schwefelsaurem Kali in solchen Weinen für normal ansehen und bezeichnen müsse, die aus Gegenden stammen, in denen das Gypsen des Weines Mode ist — nur als Curiosum erwähnen.«

Ich denke, dieser eine Beleg von Nessler's Auffassungsgabe genügt, um es zu erklären, weshalb ich seinem Aufsatz eine weitere Berücksichtigung zu schenken mich enthalte.

Freiburg i/B., April 1879.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

H. Fresenius.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes pulverförmiger Körper hat Fr. Rüdorff*) einen Apparat construirt, welcher auf demselben Principe — Ermittelung des Volumens der durch den betreffenden Körper verdrängten Luft — beruht, wie die Volumenometer von Kopp und Regnault, aber einfacher und leichter zu handhaben ist.**)

*) Ann. d. Phys. u. Chem. [N. F.] **6**, 288.

**) Vergl. hierzu auch dieses Heft p. 440.

Fig. 10 auf Taf. VI stellt den Apparat dar. Die Beschreibung gebe ich am besten mit des Verfassers eigenen Worten.

»Die beiden Gefässe n und m sind durch einen engen, mit einer Marke s versehenen Hals getrennt. Das untere Gefäss m hat etwa 40 *cc*, das obere n etwa 25 *cc* Inhalt. Das Gefäss m läuft unten in ein 65 *cm* langes und 10 *mm* dickes Rohr aus, welches durch den Glashahn t verschliessbar ist und mit einer kurzen, engen Spitze endigt. An dem Gefäss n ist seitlich ein mit Quecksilber gefülltes Manometer r angesetzt, welches mit einer in Millimeter getheilten Scala versehen ist. Eine Kappe h mit Glashahn ist auf das Gefäss n aufgeschliffen. In dieses passt ein kurzer, einerseits zugeschmolzener Glascylinder, welcher zur Aufnahme der zu untersuchenden Substanzen dient. *) Derselbe ragt wenige Millimeter über den oberen Rand des Gefässes n hinaus, um ein bequemes Herausnehmen und Einsetzen zu gestatten. Der ganze Apparat ist der sicheren Handhabung wegen in ein Brett eingelassen, mit welchem er an einem eisernen Stativ befestigt wird. Zur Anstellung eines Versuchs wird das Manometer r etwa zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt, am bequemsten mittelst eines Trichters mit capillarem Rohr, welches bis fast an das untere Ende des Manometers reicht. In ähnlicher Weise wird auch das Gefäss m nebst Rohr bis in das Gefäss n mit Quecksilber gefüllt. **) Durch momentanes Oeffnen des Hahnes t wird die Luft aus der unteren Spitze durch Quecksilber völlig verdrängt, dann dieses bis zur Marke s abgelassen. Hierauf wird der Glascylinder in das Gefäss n eingesetzt, die Kappe h bei geöffnetem Hahn fest aufgesetzt und letzterer geschlossen. Durch vorsichtiges Oeffnen des Hahnes t wird so lange Quecksilber in ein untergestelltes Gefäss abgelassen, bis das Manometer eine Verminderung des Druckes von etwa $^1/_2$ Atmosphäre anzeigt. Das abgelassene Quecksilber wird dem Volumen nach gemessen, oder dieses besser aus dem Gewicht berechnet. Nachdem der Stand des Manometers genau notirt ist, wird ein zweiter Versuch in derselben Weise gemacht, nur wird der Cylinder in n mit der zu untersuchenden Substanz, deren Gewicht vorher bestimmt ist, gefüllt. Hierbei ist darauf zu achten, dass der Stand des Quecksilbers im Manometer genau derselbe ist, wie im ersten Versuch, so dass also der Druck in beiden Versuchen gleich ist. Bei einiger Uebung lässt sich dies sehr gut er-

*) In der Abbildung nicht angedeutet.

**) Zur Anstellung der Versuche bedarf man höchstens 1 *k* Quecksilber.

reichen, es ist nur nöthig, dass man, bevor man die letzten Tropfen Quecksilber ablässt, durch Klopfen mit dem Finger an die Holzfassung das Quecksilber im Manometer in leichte Erschütterung versetzt. Es erleichtert das Ablesen des Quecksilberstandes im Manometer wesentlich, wenn die Scala desselben um einige Millimeter nach oben oder unten verschiebbar ist, und man beim ersten Versuch die Scala so weit verschiebt, dass die Oberfläche des Quecksilbers im äusseren Schenkel auf einem Zehnertheilstrich gerade einsteht. Aus zwei solchen zusammengehörigen Versuchen lässt sich das Volumen der Luft berechnen, welches durch den zu untersuchenden Körper verdrängt worden ist.

Bezeichnet man den in beiden Versuchen als gleich erhaltenen Abstand der Quecksilberoberflächen im Manometer mit m und den an einem Barometer abgelesenen Luftdruck mit b, so ist $b - m = d$ der Druck, unter welchem sich die Luft im Apparat befindet. Ferner sei q das Volumen des abgelassenen Quecksilbers im ersten Versuch bei leerem Gefäss in n, q' das Volumen des Quecksilbers im zweiten Versuch bei gefülltem Gefäss. Mit v sei das Volumen der gesammten in dem Apparat enthaltenen Luft bei leerem, mit v' das Volumen der Luft bei gefülltem Gefäss bezeichnet. Bei dem Ablassen des Quecksilbers steigt in dem einen Schenkel des Manometers das Quecksilber; das Volumen des Röhrenabschnittes, um welchen dasselbe steigt, sei x. Es verhält sich nun:

(1) $$v : v + q - x = b - m : b \text{ und}$$

(2) $$v' : v' + q' - x = b - m : b.$$

Aus (1) und (2) folgt:

(3) $$v b = v b + q b - b x - v m - q m + x m \text{ und}$$

(4) $$v' b = v' b + q' b - b x - v' m - q' m + x m.$$

Aus (3) und (4) folgt:

$$b x - m x = q b - v m - q m \text{ und:}$$

$$b x - m x = q' b - v' m - q' m.$$

Also:

$$q b - v m - q m = q' b - v' m - q' m \text{ oder:}$$

$$q b - q m - q' b + q' m = v m - v' m \text{ oder:}$$

$$(q - q')(b - m) = (v - v') m,$$

setzt man $b - m = d$, so ist

$$\frac{(q - q') d}{m} = v - v'.$$

$v - v'$ ist aber das Volumen des zu untersuchenden Körpers und lässt

sich mit Hülfe dieser Formel aus den durch die Versuche erhaltenen Grössen q, q', b und m leicht berechnen.«

Die Ermittelung des Volumens des abgelassenen Quecksilbers erfolgt am genauesten durch die Wage. Zur Berechnung aus dem Gewicht bedient sich der Verfasser der von Regnault *) gegebenen Formel für den Ausdehnungscoëfficienten des Quecksilbers:

$$1 - 0{,}0001790\,t + 0{,}000000252\,t^2.$$

Ist das specifische Gewicht des Quecksilbers bei 0° = 13,596, so berechnet sich dasselbe nach dieser Formel für die Temperaturen, bei welchen man die Versuche im Zimmer auszuführen pflegt, wie folgt:

bei	14°	15°	16°	17°	18°	19°	20°
	13,560	13,558	13,555	13,553	13,550	13,547	13,545

Von der Zuverlässigkeit seiner Methode hat sich der Verfasser durch mehrere vergleichende Versuche überzeugt, so hat er beispielsweise das Volumen eines massiven Glascylinders mit dem beschriebenen Apparat und mittelst der hydrostatischen Wage bestimmt. Dasselbe ergab sich

mit d. Rüdorff'schen Apparat	mit der hydrostatischen Wage
zu 6,4525 *cc* **)	zu 6,453 *cc*

bei 15° C.

Die Volumbestimmung eines hohlen Glaskörpers ergab:

mit d. Rüdorff'schen Apparat	mit der hydrostatischen Wage
3,385 *cc*	3,382 *cc*.

Rüdorff hat mittelst seines Apparates die specifischen Gewichte einiger chemischen Verbindungen bestimmt und im Mittel aus mehreren Bestimmungen die nachstehenden Werthe erhalten:

Kupfervitriol, krystallisirter	2,330
Steinsalz, krystallisirt, von Wieliczka	2,137
Oxalsäure, krystallisirte	1,531
Benzoësäure, sublimirte	1,337
Salicylsäure, dialysirte	1,443
Trinitrophenol, krystallisirtes	1,813
Chloralhydrat, krystallisirtes	1,901
Fuchsin, krystallisirtes	1,220

*) Relations des expériences Mem. de l'Acad. **21**, 271 (1847).

**) Mittel aus folgenden 6 verschiedenen Bestimmungen: 6,455, 6,449, 6,470, 6,466, 6,446, 6,439.

Toluidin (Paratoluidin)	1,046
Asparagin, krystallisirtes	1,552
Thymol, krystallisirtes	1,069

Ein neues Spectrophotometer hat G. Hüfner *) empfohlen. Zu Anfang seiner Abhandlung gibt der Verfasser einen Ueberblick über die bisherigen Leistungen auf dem Gebiete der quantitativen Spectralanalyse und beschreibt dann sein Spectrophotometer wie folgt:

»Der gerechte Vorwurf, welcher der sonst so vortrefflichen Methode Vierordt's gemacht worden ist, dass das Princip der einseitigen Verengerung oder Erweiterung der einen Spalthälfte nicht allein die Intensität, sondern auch die Qualität des betrachteten Spectralstreifens verändere, sowie die Unbequemlichkeit, welche die Verwendung von Rauchgläsern als Maasseinheiten bietet, veranlassten mich, unabhängig von Herrn Glan, eine Vorrichtung zu construiren, welche sich auf das Princip der Abschwächung polarisirten Lichts durch Drehung eines Nicols gründet. Bekannt mit dem von Zöllner schon früher ersonnenen Astrophotometer suchte ich nur dessen einfachste Form **) derartig mit einem Spectralapparate zu combiniren, dass das den einfachen Spalt passirende Licht zur einen (räumlich unterschiedenen) Hälfte polarisirt und nach seiner Zerlegung durch das Prisma durch einen im Ocularrohre angebrachten drehbaren Nicol betrachtet und mit der anderen, unmittelbar daran grenzenden, aber nicht polarisirten Hälfte auf seine Helligkeit verglichen werden könnte. Da mir das auf solche Weise gewonnene Insrument schon seit einem Jahre sehr befriedigende Resultate geliefert hat, so erlaube ich mir, dasselbe im Folgenden kurz zu beschreiben, eventuell es den Chemikern zu allgemeinerem Gebrauche zu empfehlen.

Figur 1 auf Tafel VI zeigt den Apparat in $^{1}/_{4}$ seiner natürlichen Grösse. Um Wiederholung bekannter Vorrichtungen zu vermeiden, sind in der Zeichnung nur diejenigen Theile hervorgehoben, welche dem Apparate eigenthümlich sind. Das Scalenrohr, welches derselbe trägt, ist in der Figur ganz weggelassen, wenngleich auch dieses mit einer Einrichtung versehen ist, die bisher im Allgemeinen nicht gebräuchlich war, sondern im Wesentlichen erst von Vierordt empfohlen

*) Journ. für prakt. Chem. [N. F.] **16**, 290.

**) Zöllner, Photometrische Untersuchungen mit besonderer Rücksicht auf die physische Beschaffenheit der Himmelskörper, Leipzig 1865, Tafel III, Fig. 1.

wurde. Fig. 2 und 3 auf Taf. IV geben ausführlichere Darstellungen einzelner Theile.

Der vordere, die Ocularlinsen enthaltende Theil A' des Fernrohrs A in Fig. 1 trägt zunächst an der Stelle des Fadenkreuzes eine Abblendungsvorrichtung. Dieselbe besteht, wie beim Vierordt'schen Apparate, aus zwei in einer Führung qq beweglichen Schiebern s, deren jeder zur seitlichen Feststellung auf seiner Unterlage mit einer Knopfschraube k versehen ist. Die Führung qq ist aber selber beweglich. Sie lässt sich sammt den befestigten Schiebern mittelst eines Excenters in der weiteren unbeweglichen Führung pp horizontal hin und her bewegen und die seitlich angebrachte Alhidade a, sowie der Zeiger z dienen dazu, den jeweiligen Stand des durch die Schieber gebildeten Spalts auf einer Gradtheilung zu markiren. Ein Zahnrad bei c endlich gestattet eine bequeme und sichere Verschiebung des Ocularrohrs A' im weiteren Röhrentheile A.

Zunächst dem Prisma D ist in A abermals ein längeres Röhrenstück eingefügt, das sich aber nicht in der Richtung der Längsaxe verschieben, sondern nur um dieselbe drehen lässt. Es enthält den Nicol B und die Objectivlinse r. Die Drehung geschieht durch die Handgriffe gg, welche bei hh mit je einem Nonius versehen sind. Die feste Scheibe ff trägt die Gradtheilung für die Messung des Drehungswinkels. Dieselbe besitzt rechts und links je einen Nullpunkt und gestattet mit Hülfe des Nonius eine Ablesung von 0,1 Grad. Der Nicol selbst ist so gestellt und befestigt, dass das Gesichtsfeld die grösste Helligkeit zeigt, wenn beiderlei Nullpunkte, diejenigen der Nonien und des Theilkreises, zusammenfallen.

Da mittelst der Handgriffe gg nur die gröbere Einstellung möglich ist, so findet sich zum Zwecke der feineren Einstellung bei d eine Schraube ohne Ende, welche in einen gezahnten Kranz des inneren Rohres eingreift und für gewöhnlich durch eine Feder auf diesen gepresst wird. Soll der Nicol erst mittelst der Handgriffe gg gedreht werden, so hat man die Schraube vorher aus dem Zahnkranze herauszuheben, was mittelst des kurzen Hebels e geschieht. Das Collimatorrohr E trägt nur vor dem Spalte eine besondere Vorrichtung. Es ist das Kästchen F mit zwei unter dem Polarisationswinkel für Glas zur Axe des Rohres gestellten Spiegeln und einem Compensationskeile aus Rauchglas, der sich, von einer Feder festgehalten, mittelst eines einfachen Triebwerks vor dem Spalte hin- und herschieben lässt. Auch

hier dienen eine mit Theilung versehene Alhidade n und ein Zeiger m dazu, um den jeweiligen Stand des Keils zu markiren. Fig. 3 gibt eine vergrösserte Darstellung des Kästchens, hier mit CC bezeichnet. s und s' sind die beiden Spiegel, und zwar ist s ein durch die Feder p und die Schraube r in bestimmter Lage erhaltener, um eine Horizontalaxe drehbarer Stahlspiegel, s' dagegen ein auf ein solides, gleichfalls um eine Horizontalaxe drehbares Messingstück aufgekitteter Spiegel aus dunklem Glase. Die gewundene Feder n und die Schraube r' dienen zur Einstellung in die bestimmte Lage. LL bedeuten die den lichtgebenden Spalt enthaltende Platte, an welche das ganze Kästchen durch die Schraube E befestigt werden kann, und D ist der verschiebbare Glaskeil.

Bedeuten in der nämlichen Figur o, o', o'' ein Bündel paralleler Strahlen, die von rechts her auf das Kästchen auffallen, so werden o und o', so lange der Keil D noch nicht den Spalt bedeckt (Fig. 2 gibt die Frontansicht der Vorrichtung; man sieht hier durch den schraffirten Keil hindurch die untere Spalthälfte und kann sich nun leicht den Keil soweit nach rechts verschoben denken, dass der Spalt selbst frei wird), ungehindert ihren Weg zwischen den Spiegeln hindurch zum Spalte fortsetzen; o'' dagegen wird vom Stahlspiegel nach oben, auf s', geworfen und gelangt von diesem vollständig polarisirt, aber auch bedeutend lichtschwächer, zum Spalte. Sieht man also von links her durch das Rohr und die Blendungen MMM hindurch nach dem lichtgebenden Spalte, so erscheint derselbe in zwei unmittelbar an einander grenzende Hälften getheilt, deren eine, die untere, heller ist und gewöhnliches Licht enthält, während die dunklere obere polarisirtes; und werden endlich beide Lichtbündel durch das Prisma in Farben zerlegt, so erhält man zwei scharf an einander grenzende, aber ungleich helle Spectren.

Ehe man daher eine lichtschwächende Flüssigkeit zum Zwecke der Bestimmung ihrer Concentration zwischen die Lampe und die eine Hälfte des Spalts setzen darf, hat man zuerst beide Hälften des herausgeschnittenen, im speciellen Falle in Betracht kommenden Farbenstreifens gleich hell resp. dunkel zu machen, und dazu dient nun eben der Compensationskeil D.

Derselbe stellt eine circa 2 *mm* dicke, 15 *mm* breite und 40 *mm* lange, durchaus ebene und gleichmässig dicke Glasplatte vor, die aus zwei sorgfältig geschliffenen Glaskeilen, einem aus Rauchglas und einem

aus Flintglas, zusammengekittet ist.*) Da das Rauchglas niemals ganz farblos ist, also die Spectralfarben niemals gleichmässig absorbirt, so hat man den Keil in den verschiedenen Spectralregionen ungleich weit vor den Spalt zu schieben, um je 2 Streifenhälften gleich hell zu machen. Dabei ist aber wohl zu bemerken, dass man die respectiven Lichtschwächungsvermögen des Keils selber durchaus nicht zu kennen braucht, insofern ja die Keildicke gar nicht als Maass bei der eigentlichen Photometrie benutzt wird.

Fig. 2 dürfte den Mechanismus, durch welchen die Verschiebung geschieht, auch ohne besondere Erläuterung genugsam erkennen lassen. In der gleichen Figur sieht man auch noch eine Trommel J, welche dazu dient, die jeweilige Breite des Spalts in Millimetern ablesen zu lassen.**)

Ueber die Ausführung photometrischer Bestimmungen mittelst des beschriebenen Apparates.

Ist durch irgend ein lichtabsorbirendes Medium das eine Spectrum an bestimmter Stelle wesentlich verdunkelt, und will man deren Helligkeit mit der Helligkeit des homologen Bezirks im anderen Spectrum vergleichen, so hat man nur den Nicol so lange zu drehen, bis beide Felder gleich hell erscheinen. Aus der Grösse des Drehungswinkels kann man das Intensitätsverhältniss beider Felder leicht ableiten.

Da man es nämlich bei der Anwendung von Nicol'schen Prismen immer nur mit einem der beiden polarisirten Strahlen, dem ausserordentlichen, zu thun hat, so braucht, wie Zöllner***) gezeigt hat, nur das sogenannte Cosinusquadratgesetz als gültig vorausgesetzt zu werden, welches aussagt, dass sich jeder der Werthe E^2 und O^2 (E bedeutet die Amplitude des ausserordentlichen, O diejenige des ordentlichen Strahls) proportional den Sinus-, resp. Cosinusquadraten des Winkels φ ändert, um welchen der Nicol gedreht wird. Bezeichnet man daher die Intensität des polarisirten Lichtstrahls vor der Drehung des Nicols mit J, seine Intensität nach der Drehung des Nicols mit J',

*) Dieselben werden in der optischen Werkstatt von Reinfelder und Hertel in München gefertigt.

**) Den ganzen Apparat liefert in vortrefflicher Weise Herr Mechanikus Albrecht in Tübingen.

***) Photometrische Untersuchungen mit besonderer Rücksicht auf die physische Beschaffenheit der Himmelskörper, Leipzig 1865, S. 77.

so ist J—J', d. h. die Intensität, welche der Strahl beim Durchgange durch den gedrehten Nicol verloren hat, $= \sin^2\varphi$, und daher

$$J' = \cos^2\varphi.$$

Ist nun die Verdunkelung hervorgerufen durch eine lichtabsorbirende, 1 *cm* dicke Flüssigkeitsschicht, und will man deren Extinctionscoëfficienten erfahren, so hat man nur den Logarithmus von J', d. h. also von der übrig gebliebenen Intensität, negativ zu nehmen. Muss z. B. in einem Falle der Nicol, bis beide Felder gleich hell erscheinen, um 52^0 gedreht werden, so ist der gesuchte Extinctionscoëfficient:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= -\log J' \\ &= -2 \log \cos 52^0 \\ &= -(0{,}57868-1) \\ &= -0{,}42132. \end{aligned}$$

Beim Gebrauche des Apparates sind indess noch einige besondere Regeln zu beachten. Dieselben betreffen 1) die Art der Lichtquelle, 2) den Gang der Strahlen im Apparate, wie er durch das Spiegelkästchen bedingt wird, und endlich 3) die Qualität des Nicols und die genaue Feststellung des jeweiligen Drehungswinkels φ.

Da die Spiegel unter dem Polarisationswinkel des Lichtes für Glas zur Axe des Collimatorrohrs gestellt sind, so ist vor allen Dingen gefordert, dass nun das Licht auch gerade unter diesem Winkel auf dieselben auffalle und nicht unter anderen. Wird aber eine leuchtende Flamme in die Nähe des unteren Spiegels gebracht, so werden begreiflicherweise, da von jedem leuchtenden Punkte der Flamme Strahlen nach allen Richtungen ausgehen, auch auf den Spiegel solche unter den verschiedensten Winkeln auffallen und von dort reflectirt werden; aber nur verhältnissmässig wenige werden wirklich polarisirt werden und den Gang nehmen, welcher gewünscht wird. Man schaltet deswegen am besten zwischen Spiegel und Flamme eine Linse ein, welche die von jedem einzelnen Punkte der Flamme ausgehenden Strahlen parallel macht; und zwar wird zu dem Ende die runde Petroleumflamme mit einem geschwärzten Thonmantel umgeben, der in gleicher Höhe mit dem hellsten Theile der Flamme eine Oeffnung besitzt und ein Seitenrohr trägt, in welchem die Linse verschiebbar befestigt ist. Steht die Flamme gerade im Focus der Linse, so wird der gewünschte Zweck erreicht sein; wenigstens wird dann eines der geschlossenen Bündel von Parallelstrahlen vollkommen mit der Axe des Collimatorrohrs zusammenfallen; auch

werden etwaige Schwankungen in der Helligkeit des lichtgebenden Punktes sich nur als geringere Helligkeitsschwankungen einer gleichmässig leuchtenden Scheibe bemerklich machen, und alle einzelnen Stellen der letzteren müssen, wenn sie es thun, ihre Lichtintensität immer um gleichviel und gleichzeitig ändern, so dass namentlich ein Intensitätsunterschied zwischen dem Oben und Unten nicht möglich ist.

Durch die Anwendung der beiden Spiegel wird, wie sich aus Fig. 3 ergibt, diejenige Strahlenhälfte, welche ursprünglich die untere war, noch vor dem Spalte zur oberen gemacht, und Strahlenbündel, welche ursprünglich benachbarte waren, wie o′ und o″, werden eben dadurch aus einander gerückt. Dieser letztere Umstand erleichtert nun ganz wesentlich die Aufstellung des Flüssigkeitsbehälters vor dem Apparate. Während bei Anwendung des Doppelspaltes sehr viel darauf ankommt, dass die Grenze zwischen lichtabsorbirender Flüssigkeit und Glaseinsatz*) genau mit der Grenze der beiden Schieber zusammenfällt, ist hier für die Einstellung jener ersteren Grenze ein bequemer Spielraum gelassen, und in keinem Falle kann die nämliche Grenze das störende Auftreten einer dicken dunklen Linie zwischen beiden Spectren veranlassen. Die Grenze zwischen den beiden Spectren bleibt hier immer der untere scharfe Rand des oberen Spiegels, der, wenn das Fernrohr A (Fig. 1) darauf eingestellt ist, stets nur als dünne, zarte Linie erscheint.

Der andere Umstand, dass Spalt und Spiegelrand nicht in einer Ebene liegen, könnte dagegen Bedenken erregen; denn stellt man das Fernrohr scharf auf den Spiegelrand ein, so werden die Spectren, wenn man aber auf den Spalt einstellt, so wird die Grenze weniger scharf erscheinen.

Zahlreiche Versuche haben mich nun zwar belehrt, dass man innerhalb der sonstigen Fehlergrenzen dieselben Resultate erhält, gleichgiltig, ob man den einen oder den anderen Ausweg wählt. Da es mir persönlich indessen scheinen will, als ob das Gleichmachen der Helligkeit beider Felder rascher gelänge, wenn die Grenze weniger scharf markirt ist, so ziehe ich es vor, das Fernrohr auf einen Punkt einzustellen, der dem Spalte näher liegt, als der Spiegelgrenze.

Was nun aber die etwaige Unreinheit des Spectrums betrifft, so

*) Siehe hierüber H. W. Vogel, Praktische Spectralanalyse irdischer Stoffe, Nördlingen 1877, S. 342.

ist sie in der That schwerlich zu merken; denn es lassen sich selbst in dem Falle, wo man die Grenze scharf erblickt, die wichtigeren Fraunhofer'schen Linien noch deutlich erkennen. Jedenfalls ist die Forderung der Gleichartigkeit der Farbe beider Felder jederzeit streng erfüllt.

Dass auf die Auswahl des Nicols die grösste Sorgfalt verwandt werden muss, ist von anderen Seiten schon oft hervorgehoben worden. Hier soll nur noch einmal betont werden, dass, um den etwaigen Fehler in der Stellung des Nullpunktes zu corrigiren, man den Nicol, bis zur Herstellung gleicher Helligkeit oben und unten, nicht blos nach der einen, sondern jedesmal auch nach der anderen Seite zu drehen hat, und dass immer erst das Mittel aus je zwei solchen, in verschiedenen Quadranten gemachten Ablesungen als einfache Beobachtung gelten darf.«

Hüfner hat mit seinem Apparate eine Reihe von Versuchen angestellt, bei denen es auf die Bestimmung des sauerstoffhaltigen Blutfarbstoffes in verschiedenen Lösungen ankam. Ich verweise hinsichtlich der speciellen Versuchsresultate auf die Originalabhandlung und theile hier nur mit, dass, wie der Verfasser angibt, für diese Versuche der mittlere Fehler ± 1,2317 % und der wahrscheinliche Fehler ± 0,83 % betrug.

Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen ist für die analytische Chemie von grosser Wichtigkeit. Die Zuckerbestimmung mittelst des Polarisationsapparates hat sich längst allgemein eingebürgert und dazu sind in neuerer Zeit noch mancherlei andere Anwendungen der Polarisationsmethode gekommen, so namentlich die zur Bestimmung der China-Alkaloide und die zur Erkennung mit Kartoffelzucker gallisirter Weine.

Es ist daher mit Freuden zu begrüssen, dass H. Landolt das reiche über diesen Gegenstand vorhandene Material gesammelt und zu einem besonderen Buche*) einheitlich verarbeitet hat. Ich empfehle den Lesern dieser Zeitschrift das wichtige Landolt'sche Werk bestens.

Ueber die elektromotorische Kraft und den inneren Widerstand einiger Thermosäulen hat W. v. Beetz**) Untersuchungen angestellt,

*) Der genaue Titel ist: Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen und die praktische Anwendung desselben von Dr. H. Landolt, Prof. d. Chemie am Polytechnikum zu Aachen. Für Chemiker, Physiker und Zuckertechniker. Braunschweig. Druck und Verlag von Friedrich Vieweg u. Sohn 1879.

**) Sitzungsber. d. k. b. Akademie d. Wissenschaften in München 7, 292.

welche sich namentlich auf die Noë'sche*) und die Clamond-Koch'-sche**) Thermosäule beziehen. Hinsichtlich der praktischen Verwendung zieht der Verfasser aus seinen Versuchen folgende Schlüsse: Für technische Zwecke verdient die Clamond-Koch'sche Thermosäule wegen ihrer grossen Solidität den Vorzug. Dass sie lange vor dem Gebrauch angeheizt werden muss. ist hierfür gleichgültig; einmal in Thätigkeit arbeitet sie mit grosser Constanz fort, sowohl in Bezug auf ihre elektromotorische Kraft, als auf ihren Widerstand. Auch wenn bei gleicher Elementenzahl die elektromotorische Kraft hinter der der Noë'schen Thermosäule zurückbleibt, wird ihre Brauchbarkeit nicht geringer, da die Vermehrung der Elemente leicht zu bewerkstelligen ist. Die Construction des Brenners und des Regulators ist wohl noch der Verbesserung fähig, da nicht immer die erzeugte Wärme voll zur Ausnutzung gelangt.

Dagegen bietet die Noë'sche Säule für Laboratoriumszwecke die grosse Annehmlichkeit, dass man (durch Koppelung mehrerer Cylindersäulen) eine ergiebige Stromquelle schnell zur Hand hat, deren elektromotorische Kraft ebenfalls recht constant ist und deren Dauerhaftigkeit in der neuen Construction auch schon wesentlich gewonnen hat.

Eine calorimetrische Methode hat F. Stohmann***) angegeben und ausführlich beschrieben. Ich muss mich bezüglich derselben hier mit dem Hinweis auf die Originalabhandlung begnügen.

Eine neue Methode zum Wägen von Niederschlägen, welche Arthur W. Clark†) vorgeschlagen und Charles W. Folkard††) später ebenfalls empfohlen hat, ist nichts anderes, als Richard Popper's »quantitative Bestimmung von Niederschlägen ohne Auswaschen und Trocknen derselben« †††) in etwas unvollkommener Form.

Auf eine Methode, grosse Maassgefässe zu calibriren, welche A. Gawalovski§) beschrieben und durch Abbildungen erläutert hat, kann hier nur hingewiesen werden.

---

*) Vergl. diese Zeitschrift **17,** 205.
) Vergl. diese Zeitschrift **14, 350 und **15,** 333.
***) Journ. f. prakt. Chemie [N. F.] **19,** 115. Vom Verfasser eingesandt.
†) Chem. News **37,** 109.
††) Chem. News **37,** 158.
†††) Diese Zeitschrift **16,** 157 (1877) und **18,** 14 (1879).
§) Chem. Centralbl [3. F.] **10,** 236.

Als Filtrirapparat für präparative Arbeiten empfiehlt Karl Zulkowsky*) eine Modification des Carmichael'schen Filtrirapparates,**) welcher im wesentlichen aus einem zweimal rechtwinklig gebogenen Glasrohr besteht, an dessen einem Ende sich eine plattgedrückte, mit vielen feinen Oeffnungen versehene Kugel befindet, auf welche ein Scheibchen Filtrirpapier aufgelegt wird, während das andere Ende mit einer Saugvorrichtung und einem Gefäss zur Aufnahme des Filtrates in geeigneter Weise verbunden ist.

Für viele Zwecke, namentlich aber für Präparatendarstellung ist es wünschenswerth, die Filtrirfläche zu vergrössern. Zulkowsky erreicht dies dadurch, dass er den Filtrirknopf durch den in Fig. 4 auf Taf. VI abgebildeten Saugcylinder ersetzt. Derselbe besteht aus einem kurzen, an einer Seite zugeschmolzenen Glasrohre A B, dessen Dimensionen sich zweckmässig in folgenden Grenzen bewegen: Länge 70—100 *mm*, Durchmesser 20—25 *mm* und Glasdicke 1,5—2 *mm*. An der äusseren Oberfläche ist das Glasrohr mit gitterartig angeordneten und etwa 1 *mm* breiten Canälen versehen, welche etwa 5 *mm* von einander abstehen und durch Einschleifen bis zur halben Glasdicke erhalten werden. Durch Aetzen mit Flusssäure gelingt es sehr schwer, gute Streifungen zu erzielen. An den Kreuzungsstellen sind an etwa 6 Punkten 1 *mm* weite Löcher gebohrt, die möglichst weit von einander abstehen sollen, weil sonst sehr leicht beim Bohren ein Sprung entsteht, wenn man den Bohrer in geringer Entfernung von den schon vorhandenen Löchern ansetzt. Deshalb ist es am zweckmässigsten, 2 Löcher bei a und b, 2 auf der entgegengesetzten Seite in der Richtung der Durchmesser und 2 in der Mitte bei c und d anzubringen. Der Saugcylinder wird mit einem Kork oder Kautschukstöpsel C geschlossen,***) durch dessen Bohrung ein enges, aber etwas dickwandiges, somit auch festes Glasrohr hindurchgeht, welches je nach Umständen mit einem zu evacuirenden Gefässe direct oder mit Hülfe eines engen Kautschukschlauches verbunden wird. Als Filtrirmaterial verwendet man Filtrirpapier, gereinigten Kattun oder beide zugleich und zwar in folgender Weise: Man schneidet einen

*) Dingler's pol. Journ. **225,** 162.

) Vergl. diese Zeitschrift **10, 83.

***) Soll die zu filtrirende Flüssigkeit nicht mit Kork oder Kautschuk in Berührung kommen, so benutzt man einen solchen Saugcylinder mit angeschmolzenem Saugrohr. Das Anschmelzen geschieht am besten erst wenn der Saugcylinder bereits fertig ist.

Streifen von Papier oder Kattun ab, dessen Breite um etwa 1 *cm* grösser ist, als die Entfernung der an den Enden des Saugcylinders befindlichen Ringcanäle K und K_1, und umwickelt letzteren mit dem vorher benetzten Streifen 2—4 mal und zwar so, dass die Papier- oder Kattunränder um 5 *mm* über die Ringcanäle übergreifen. Der faltenlos aufgewickelte Streifen F F_1 wird mit Zwirnsfäden an den Enden bei e und e_1 befestigt. In den meisten Fällen reicht man mit einem dichtgewebten, von der Appretur durch Auskochen befreiten Kattun (shirting) aus; bei besonders feinpulverigen Niederschlägen gibt man zuerst eine Papier- und zum Schutz derselben eine Kattunlage.

Einen selbstthätig wirkenden Regulator zum Abdampfen oder Destilliren von Flüssigkeiten hat A. Wagner*) angegeben. Der Apparat besteht aus einem Wagebalken, an dessen einem Ende sich die Schale resp. Retorte mit der zu verdampfenden oder zu destillirenden Flüssigkeit befindet. Am anderen Ende des Wagebalkens wird ein Gewicht angebracht, welches der Flüssigkeitsmenge entspricht, die in der Schale oder Retorte zurückbleiben soll. Schreitet die Abdampfung soweit fort, dass der mit dem Gewichte beschwerte Wagebalken das Uebergewicht erlangt, so senkt er sich und setzt dadurch ein Hebelwerk in Thätigkeit, welches die unter der Abdampfschale stehende Flamme auslöscht. Der Originalabhandlung ist eine Abbildung beigegeben, welche die beschriebene Vorrichtung veranschaulicht.

Als mikroskopisches Färbemittel empfiehlt G. Broesicke**) die Ueberosmiumsäure in Verbindung mit der Oxalsäure. Kleinere Gewebsstücke oder Schnitte von frischen oder frisch getrockneten Präparaten werden etwa eine Stunde lang in eine einprocentige Lösung von Ueberosmiumsäure gelegt, hierauf herausgenommen und vorsichtig ausgewässert bis alle überschüssige Säure entfernt ist. Wenn man dieselben dann 24 Stunden lang oder länger in eine kalt gesättigte Oxalsäurelösung (1 : 15) legt und dann in Wasser oder Glycerin untersucht, so haben sich eigenthümliche Farbeneffecte eingestellt. Während nämlich gewisse (im Originale genannte) thierische Substanzen gar nicht oder kaum merkbar gefärbt erscheinen, zeigen sich andere in hellem Carmoisin, andere dunkler carmoisinroth, noch andere mehr oder weniger weinroth und

*) Carl's Repert. f. Experimental-Physik **15**, 199. Vom Verfasser eingesandt.

) Medic. Centrlbl. **16, 833 und Chem. Centrlbl. [3. F.] **10**, 7.

zwar hat fast jedes Gebilde seine besondere Nuance, so dass es auch für den Anfänger deutlich unterscheidbar wird. Eine andere Reihe von Gewebssubstanzen ist mehr oder weniger dunkelgelb, gelbbraun bis tintenschwarz.

Zur Wiedergewinnung des Platins aus Rückständen empfiehlt E. Duvillier*) ein Verfahren, welches sich auf die bekannte Reductionsfähigkeit der Doppelsalze des Platinchlorids mit den Chloralkalien durch ameisensaure Alkalien in alkalischer Lösung gründet.

Für Kaliumplatinchlorid liefert nach des Verfassers Angaben folgende Vorschrift gute Resultate. In eine kochende Lösung von 50 *g* ameisensaurem Natron und 50 *cc* Natronlauge (von 30° B.) in 1 *l* Wasser trägt man 100 *g* Kaliumplatinchlorid nach und nach ein. Die Reduction erfolgt augenblicklich unter Aufbrausen in Folge des Entweichens der dabei entstehenden Kohlensäure. Vor jedem weiteren Zusatz wartet man bis das Aufbrausen aufgehört hat; schliesslich kocht man noch etwa 15 Minuten lang. Dann lässt man absitzen, giesst die überstehende Flüssigkeit von dem pulverigen, metallischen Platin ab und wäscht letzteres noch mehrmals mit heissem, salzsäurehaltigem Wasser durch Decantation aus. Das so erhaltene metallische Platin kann man direct (ohne es erst zu trocknen) wieder in bekannter Weise zu Platinchlorid verarbeiten.

Die bei Kalibestimmungen erhaltenen Filtrate, welche Platinchlorid und Natriumplatinchlorid in Alkohol und Aether aufgelöst enthalten, unterwirft man zunächst zur Wiedergewinnung des Alkohols der Destillation. Schon hierbei wird eine beträchtliche Menge von Platin reducirt. Die den Destillationsrückstand bildende Flüssigkeit versetzt man mit Natronlauge im Ueberschuss, fügt dann in kleinen Mengen nach und nach ameisensaures Natron zu, so lange noch ein Aufbrausen entsteht und verfährt weiter wie oben angegeben.

Der Verfasser hat sich davon überzeugt, dass, wenn man die Platindoppelsalze auf diese Weise reducirt, niemals Platin in Lösung bleibt.

Ein anderes Verfahren zur Aufarbeitung von Platinrückständen ist in dieser Zeitschrift **13**, 51 mitgetheilt.

*) Compt. rend. **84**, 444.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Fresenius.

Ueber die elektrochemischen Erscheinungen bei hohem Druck hat A. Bouvet*) eine grosse Zahl von Versuchen angestellt. Der Druck wurde dabei auf 100, 200, 300 Atmosphären gebracht. Aus sämmtlichen Versuchen zieht der Verfasser folgende Schlüsse:

1. Die Zersetzung des Wassers durch den elektrischen Strom ist unabhängig von dem Druck.

2. Die zur Zersetzung einer und derselben Wassermenge erforderliche Menge Elektricität ist bei verschiedenem Drucke stets dieselbe.

Ueber die Elektricitätsentwickelung als Aequivalent chemischer Processe hat F. Braun**) eine interessante Abhandlung veröffentlicht, auf welche hier nur hingewiesen werden kann.

Bestimmung des Kalis und Natrons in Silicaten. In einer Abhandlung über den Grünsteinboden von Berneck im Fichtelgebirge theilt W. Knop***) ein Verfahren zur Bestimmung von Kali und Natron in Silicaten mit, das er in Gemeinschaft mit Hasard ausgearbeitet hat und welches er dem gewöhnlichen vorzieht. Es unterscheidet sich von letzterem dadurch, dass man die Alkalien als kohlensaure Salze gewinnt und diese erst zuletzt zur Wägung in Chloride überführt.

Das feingepulverte Mineral wird wie üblich mit Flusssäure und Schwefelsäure aufgeschlossen. Der Rückstand wird, eventuell nach Uebergiessen mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure, mit Wasser in der Wärme aufgenommen. Dann trägt man mehrfach umkrystallisirtes Barythydrat ein bis zur deutlich alkalischen Reaction. Den Niederschlag von Kieselsäure, Thonerde, Magnesia und Eisenoxyd etc. filtrirt man ab und wäscht ihn gut aus; das Filtrat dampft man bis auf etwa 200 *cc* ein, setzt einige Gramme trockenen anderthalbfach kohlensauren Ammons zu und bringt völlig zur Trockne. Den Rückstand zieht man 15 mal nach einander mit jedesmal 20 *cc* Wasser aus, filtrirt von den kohlensauren alkalischen Erden ab, indem man die Abgüsse jedesmal durch ein kleines Filter von etwa 3—4 *cm* Durchmesser sogleich in

*) Compt. rend. **87**, 1068.

) Annal. d. Phys. u. Chem. [N. F.] **5, 182.

***) Landwirthsch. Versuchsstationen **23**, 199.

eine Platinschale fliessen lässt, und dampft zur Trockne. Den so erhaltenen Rückstand übergiesst man nochmals mit 20 *cc* Wasser, decantirt auf ein ähnliches, neues Filter und sammelt die Lösung, nachdem sie noch eine geringe Menge kohlensauren Baryt nebst etwas Thonerde und Eisen zurückgelassen hat, sammt dem Waschwasser in einer zweiten Platinschale. Man dunstet das kohlensaure Alkali, dem man nun nochmals einige Stückchen kohlensaures Ammon hinzugefügt hat, ein, löst wieder in 20 *cc* Wasser und überzeugt sich, dass kein Rückstand bleibt. Darauf neutralisirt man mit Salzsäure, dunstet ein, trocknet die Chloride sehr scharf, wägt und trennt dann die Alkalien in gewöhnlicher Weise mit Platinchlorid.

Ueber die Veränderungen normaler Chlorammoniumlösungen beim Aufbewahren im Dunkeln hat Albert R. Leeds*) Beobachtungen angestellt.

Vor Kurzem haben Th. Schloesing und A. Müntz**) die Resultate ihrer Untersuchungen über die Salpeterbildung veröffentlicht. Es geht aus denselben hervor, dass die Salpeterbildung in gewissen Fällen durch organisirte Fermente hervorgerufen werden kann, sowie dass Chloroformdampf die Wirkung dieser Fermente verhindert resp. aufhebt. R. Warington***) hat diese Untersuchungen fortgesetzt und die Beobachtungen von Schlösing und Müntz bestätigt. Er zeigte, dass Chloroform und Schwefelkohlenstoff in gewissen Fällen die Salpeterbildung vollständig aufheben und dass auch Carbolsäure einen hemmenden Einfluss darauf ausübe, sowie dass die Wirkung der salpeterbildenden Fermente sich nicht im Licht, sondern nur im Dunkeln vollziehe.

F. H. Storer †) theilte in einer Abhandlung über die Salpeterbildung durch Fermente mit, dass eine Chlorammoniumlösung, welche 10—12 Monate in einem halbgefüllten Glase im Dunkeln aufbewahrt worden war, eine starke Reaction auf Nitrite gab, während ähnliche im Tageslicht aufbewahrte Lösungen keine Reaction auf Nitrite und Nitrate zeigten. Die von Leeds mitgetheilten ††) Beobachtungen bestätigen diese Angaben Storer's im Allgemeinen. Am 15. October 1877 war eine

*) Chem. News **39**, 17. Vom Verfasser eingesandt.

) Compt. rend. **84, 301.

***) Chem. News **36**, 262.

†) Chem. News **37**, 268.

††) a. a. O.

Normallösung von Chlorammonium durch Auflösen von 0,7867 *g* NH_4Cl in 1 *l* ammoniakfreien Wassers bereitet worden. Durch Verdünnen von 100 *cc* dieser Lösung mit destillirtem Wasser auf 1 *l* war eine zweite Chlorammoniumlösung dargestellt worden. Diese Lösungen wurden während der Monate October und November 1877 häufig benutzt.*) Die Reste wurden dann bis zum November 1878 im Dunkeln aufbewahrt, dann aber eine neue Normallösung von Chlorammonium dargestellt, da man befürchtete die alten Lösungen möchten sich verändert haben. Es zeigte sich denn auch, dass dies in der That der Fall war. Eine genaue Bestimmung des Ammons als Ammoniumplatinchlorid ergab in 250 *cc* der stärkeren Lösung 0,0575 *g* entsprechend 0,00023 *g* in 1 *cc* statt 0,00025 *g* in der ursprünglichen Lösung. Die Lösung war auch nicht mehr ganz klar sondern enthielt zahlreiche weisse, fadenförmige Gebilde. Die verdünnte Lösung zeigte ein ähnliches Aussehen, wenn auch in weniger hohem Grad. Zur Prüfung auf Nitrite verwandte man 25 *cc* ohne jedoch eine Reaction zu erhalten. 5 *cc* der Lösung wurden dreimal mit 0,1 *g* reinen, aus Natrium bereiteten und von Stickstoff völlig freien Aetznatrons in einer Platinschale zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit 6 *g* Roheisen in einem ganz aus Glas gefertigten Apparat destillirt.**) Das Destillat enthielt 0,03 *mg* Ammoniak entsprechend 0,11 *mg* Salpetersäure oder 0,022 *mg* Salpetersäure per Cubikcentimeter.

Ueber ammoniakalische Quecksilberverbindungen hat H. Gerresheim***) eine ausführliche Abhandlung veröffentlicht, aus der ich das analytisch Interessante hier mittheile.

Der Verfasser hat gefunden, dass die Millon'sche Base im Stande ist allen löslichen, ja selbst manchen unlöslichen Salzen ihre Säuren vollständig zu entziehen.

Schüttelt man beispielsweise eine Lösung von Chlorkalium im Reagensglase mit der Base und filtrirt, so erhält man im Filtrat mit Silbernitrat einen braunen Niederschlag, welcher sich auf Zusatz von Salpetersäure löst, ohne auch nur eine Spur von Chlorsilber zu hinterlassen. In einem Reagensglase, in welchem die Base mit Chlorbaryum über-

---

*) Bei den in dieser Zeitschrift **17**, 276 ff. mitgetheilten Versuchen.

**) Vergl. dieses Heft p. 429. — Das Roheisen war vorher wiederholt mit Wasser erhitzt worden, bis man keine Ammonreaction mehr erhielt.

***) Liebig's Ann. d. Chem. **195**, 373 ff.

gossen worden war, krystallisirte Barythydrat aus. Eine Lösung von schwefelsaurem Natron wurde mit der Base geschüttelt und darauf filtrirt, das Filtrat enthielt keine Spur von Schwefelsäure mehr.

Ziemlich reiner Natronlauge wurden einige Tropfen Salzsäure und Schwefelsäure hinzugefügt, sodann wurde dieselbe mit der Base geschüttelt und filtrirt. Die Natronlauge enthielt alsdann weder Chlornatrium noch Natriumsulfat und auch die stets vorhandene Kohlensäure war völlig aus derselben verschwunden.

Eine Lösung von Tetraäthylammoniumbromid wurde mit der Base geschüttelt; das Filtrat bestand aus einer reinen Lösung von Tetraäthylammoniumhydroxyd.

Der einzige Umstand, welcher das Arbeiten mit der Millon'schen Base unangenehm macht, ist der, dass ihr Molekulargewicht sehr gross ist und dass sie in der Regel basische Salze bildet. Durch diese beiden Thatsachen ist man gezwungen immer mit verhältnissmässig grossen Mengen zu operiren.

Die Schwerlöslichkeit der ammoniakalischen Quecksilberverbindungen wird bekanntlich schon seit langer Zeit zum Nachweis des Ammoniaks besonders in verdünnten Lösungen (nach den Methoden von Nessler und Bohlig) angewandt, der Verfasser empfiehlt, dieselbe auch für genaue quantitative Ammonbestimmungen zu benutzen. Sein Verfahren gründet sich auf die Bohlig'sche Reaction mit Quecksilberchlorid und einem kohlensauren Alkali.

Versetzt man eine Quecksilberchlorid und irgend ein Ammonsalz enthaltende Lösung, in welcher auf 1 Aequivalent Ammonsalz mindestens 5 Aequivalente Quecksilberchlorid kommen, mit Natriumcarbonat, so wird selbst aus sehr verdünnten Lösungen das Ammoniak vollständig ausgefällt. Das Ammoniak des Quecksilberniederschlags kann man bestimmen, erstens indem man den Quecksilberniederschlag mit Natronlauge und Schwefelnatriumlösung destillirt und das Ammoniak im Destillate titrirt oder als Ammoniumplatinchlorid wägt, zweitens indem man den Niederschlag in Salzsäure löst, mit Platinchlorid eindampft und das entstehende Ammoniumplatinchlorid, nachdem es mit Aether-Alkohol ausgewaschen ist, wägt und drittens indem man den bei 100° getrockneten Niederschlag wägt. Die letzte Methode ist jedoch nur brauchbar, wenn weniger als 1 Centigramm Ammoniak im Liter Flüssigkeit vorhanden ist.

Ueber das Spectrum des Kalkes. Schon vor mehreren Jahren hat H. Fleck*) auf Grund spectroskopischer Versuche die Muthmaassung ausgesprochen, dass der Kalk keine einfache alkalische Erde, sondern eine Gruppe sehr ähnlicher Substanzen sei.

Auch E. Cappell**) gelangt durch eine Reihe von Versuchen über das Spectrum des Kalkes zu ähnlichen Schlussfolgerungen.

Der Verfasser hat Calcit von verschiedenen Fundorten in Salpetersäure gelöst (es wurden stets gleiche Mengen Substanz angewandt) und nach der Vierordt'schen Methode die relativen Helligkeiten der Caδ-Linie verglichen, wenn derselbe Inductionsfunken auf die Lösungen schlug.

Setzt man die bei carrarischem Marmor auftretende Helligkeit = 1, so war sie bei Ober-Silurkalk von Konieprus in Böhmen 1,120; desgl. von Vohrada in Böhmen 1,015. Oberdevonischer Kalkstein von Dillenburg ergab 1,039; Bergkalk von Ratingen 1,08; Muschelkalk von Erkerode bei Braunschweig 0,833; Korallenkalk von Euville (oberer Jura) 0,964; oberer Jurakalk von Schlath in Württemberg 0,875; Kreide von Meudon 0,902; obertertiärer Kalkstein von St. Ouen bei Paris 0,704; körniger Lagerkalk von Langenberg 0,839, desgleichen von Aschaffenburg 0,694.***)

Es zeigt sich mit zunehmendem Alter der Gesteine ein Wachsen der Lichtstärke. Weiter findet der Verfasser, dass, wenn die Winkel der Grundrhomboëder verschiedener Calcite zunehmen, die Lichtstärke der δ-Linien bei ihnen abnimmt.

Aus diesen Beobachtungen glaubt Cappell den Schluss ziehen zu müssen, dass zunächst die von den Spectrallinien des Calciums am meisten charakteristische Linie (δ) allein einen elementaren Körper repräsentirt, der in den Calcium enthaltenden Körpern in sehr verschiedener Menge enthalten ist, dass aber das, was von dieser Linie gilt, nothwendigerweise auch von den anderen Linien des Calciums gelten muss, da die abnehmende Lichtstärke der einen nothwendig die Zunahme der Lichtstärke bei anderen Linien bedingt.

Der Verfasser schliesst seine Abhandlung mit dem Satze: »Verall-

---

*) Diese Zeitschrift **11**, 73.

) Naturforscher **12, 29; vom Verfasser eingesandt.

***) Sämmtliche Gesteine hinterliessen beim Auflösen in Salzsäure fast gar keinen Rückstand; der Gehalt an kohlensaurem Kalk wurde nur bei dem 1ten, 4ten, 7ten und 9ten bestimmt und betrug resp. 98,7; 98,8; 96,4 und 99,0 Proc.

gemeinert man diese Schlüsse auf alle Körper und gibt die Annahme ihrer bisher für elementar gehaltenen Beschaffenheit auf, so erscheint es am natürlichsten anzunehmen, dass die wahre Zahl der Elemente so gross ist wie diejenige der metallischen Linien und dass jeder Körper in seinem elementaren Zustande durch eine und zwar nur durch eine Linie repräsentirt wird.«

Zur volumetrischen Bestimmung des Zinks empfiehlt J. B. Schober*) ein Verfahren, welches sich auf die Fällung des Zinkes durch eine alkalische Sulfuretlösung, ferner auf die Zersetzung der überschüssig verwendeten Menge der letzteren durch Silberlösung und endlich auf die Bestimmung der unzersetzt gebliebenen Quantität der gleichfalls im Ueberschuss zugefügten Silberlösung durch Rhodanammonium nach der bewährten Volhard'schen Methode stützt.

Die Ausführung der Bestimmung erfordert daher zunächst die Herstellung der erwähnten Titerflüssigkeiten, also einer alkalischen Sulfuret-, dann einer Silber- und Rhodanammonium-Lösung.

Zur Bereitung der Sulfuretlösung verwandte der Verfasser sehr reines, besonders chlorfreies Aetzkali. Hiervon löste er ungefähr 6 *g* in $^1/_2$ *l* Wasser und leitete dann in die eine Hälfte der Lösung so lange gewaschenes Schwefelwasserstoffgas, bis dieselbe deutlich danach roch. Die beiden Hälften vereinigte er alsdann wieder und verdünnte das Ganze noch mit $^1/_2$ *l* Wasser.

Die Silberlösung ammoniakalisirte er und wählte ihren Concentrationsgrad so, dass 1 *cc* 0,0108 *g* Silber enthielt (Zehntelnormallösung).

Behufs der Herstellung der Rhodanammoniumlösung wurden ungefähr 8 *g* des Salzes in $^3/_4$ *l* Wasser gelöst und zunächst das Verhältniss dieser Lösung zur Silberlösung ermittelt. Zu diesem Zwecke wurde ein bestimmtes Volumen der letzteren, nach vorgängiger Ansäuerung mit chemisch reiner Salpetersäure und Versetzen mit einigen Tropfen einer chlorfreien Lösung von salpetersaurem Eisenoxyd, mit der Rhodanammoniumlösung titrirt. Auf Grund des Titrirungsergebnisses wurde alsdann die Rhodanammoniumlösung durch entsprechende Verdünnung rectificirt, so dass 1 *cc* derselben genau 1 *cc* Silberlösung entsprach.

Nun konnte auch zur Ermittelung der Beziehung zwischen der

*) Bayerisches Industrie- und Gewerbeblatt Nov.- u. Dec.-Heft 1878. Vom Verfasser eingesandt.

Sulfuret- und der Silberlösung geschritten werden, was in folgender Weise geschah:

Zu 10 *cc* der Silberlösung liess man aus einer Bürette so lange von der Sulfuretlösung fliessen, bis ein aus dem Glase genommener Tropfen auf mit Bleilösung getränktem Papier einen braunen Flecken hervorbrachte. Es wurden bis zum Eintritt dieser Reaction ungefähr 12 *cc* Sulfuretlösung verbraucht. Nachdem durch diesen Vorversuch die Relation zwischen den beiden Titerflüssigkeiten annähernd ermittelt war, wurden sie genau gestellt. 15 *cc* der Sulfuretlösung wurden mit 25 *cc* der Silberlösung versetzt; das Volumen des Gemisches betrug somit 40 *cc*. Nachdem sich der darin entstandene Schwefelsilberniederschlag etwas abgesetzt hatte, filtrirte man durch ein trocknes Filter in ein gleichfalls trocknes Gefäss. 10 *cc* des klaren und farblosen Filtrats, also $^1/_4$ des ursprünglichen Gesammtvolumens, wurden in der bereits oben beschriebenen Weise mit Rhodanammonium titrirt und dieser Versuch mit 20 *cc* wiederholt. Es wurden bis zum Eintritt der bekannten Endreaction beim ersten Versuche 3, beim zweiten 6 *cc* Rhodanammoniumlösung verbraucht; das Volumen von 40 *cc* würde somit 12 *cc* derselben erfordert haben. Da nun aber 1 *cc* der Rhodanammoniumlösung gleich 1 *cc* der Silberlösung war, so ist ersichtlich, dass auch 12 *cc* der letzteren der Sulfuretlösung zuviel zugesetzt worden sein mussten, welche mithin nur 13 *cc* Silberlösung verlangt hatte.

Demgemäss war 1 *cc* der Sulfuretlösung gleich $\frac{13}{15}$ *cc* der Silberlösung. 1 *cc* der letzteren enthielt aber 0,0108 *g* Silber, mithin war auch 1 *cc* der Sulfuretlösung gleich $0{,}0108 \times \frac{13}{15}$ d. i. 0,00936 *g* Silber. Somit war das Verhältniss zwischen der Sulfuret- und Silberlösung exact festgestellt. Selbstverständlich konnte nun durch eine einfache rechnerische Operation auch diejenige Menge Zink ermittelt werden, welche einem Cubikcentimeter der Sulfuretlösung entsprach. Diejenige Menge Sulfuret nämlich, welche 0,00936 *g* Silber niederschlägt, wird auch $\frac{32{,}5 \times 0{,}00936}{108}$ d. i. 0,00281 *g* Zink niederschlagen, indem sich ja die niedergeschlagenen Silber- und Zinkmengen zu einander verhalten müssen wie das Aequivalentgewicht des Silbers zum Aequivalentgewichte des Zinks, und somit musste auch 1 *cc* Sulfuretlösung gleich 0,00281 *g* Zink sein.

Die Richtigkeit dieser anticipirten Beziehung zwischen Sulfuretlösung und Zink wurde auch durch das praktische Ergebniss folgenden Versuches bestätigt:

Eine genau abgewogene Menge ganz reinen, vorher geglühten Zinkoxyds wurde in chemisch reiner Salpetersäure gelöst und die hierauf ammoniakalisirte Lösung auf ein bestimmtes Volumen gebracht. 20 *cc* dieser Lösung enthielten 0,130 *g* Zink, zu dessen Fällung von der Sulfuretlösung nach oben berechnetem Titer 46,2 *cc* erforderlich sein mussten. Es wurden also 46,2 *cc* der letzteren mit 20 *cc* der Zinklösung vermischt. Die hierauf von dem entstandenen Schwefelzink-Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit enthielt lediglich eine Spur von Zink.

Erster Versuch: Zu 20 *cc* obiger Zinklösung wurde eine überschüssige Menge Sulfuretlösung, und zwar 60 *cc*, gesetzt, so dass also das Gesammtvolumen, welches wir mit A bezeichnen, 80 *cc* betrug.

40 *cc* der von dem Schwefelzinkniederschlag abfiltrirten Flüssigkeit, welche Menge A_1 heissen möge, wurden mit einer ebenfalls überschüssigen Menge Silberlösung, mit 40 *cc*, versetzt. Das Volumen dieser letzteren Mischung — es möge dasselbe B heissen — betrug somit wieder 80 *cc*. Im Uebrigen wurde ebenso verfahren wie oben bei der Feststellung der Relation zwischen der Silber- und der Sulfuretlösung.*)

40 *cc* des zuletzt erhaltenen Filtrats — es heisse diese Menge B_1 — erforderten noch 17,1 *cc* Rhodanammoniumlösung; dem Volumen B ($= 2\ B_1$) würden somit 34,2 *cc* derselben entsprochen haben. Es hatte demgemäss die in A_1 überschüssig enthaltene Sulfuretmenge 40—34,2 d. i. 5,8 *cc* Silberlösung in Anspruch genommen, und für A ($= 2\ A_1$) wären alsdann 11,6 *cc* der letzteren erforderlich gewesen. Nach dem Titer entsprachen nun aber 11,6 *cc* Silberlösung 13,4 *cc* Sulfuretlösung $\left(\frac{13}{15}\right.$ *cc* Silberl. = 1 *cc* Sulfuretl.), welche sonach in A überschüssig vorhanden waren. Folglich wären in Wirklichkeit für die in Arbeit genommenen 20 *cc* Zinklösung 60—14,4 d. i. 46,6 *cc* Sulfuretlösung ver-

*) Es kam einigemal vor, dass die von dem Schwefelsilber-Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit durch kleine Mengen gelösten Schwefelsilbers braun oder gelb gefärbt erschien. In diesem Falle wurde das Filtrat mit dem noch nicht filtrirten Theile vereinigt und dann vorsichtig auf 40—50° erwärmt, bei welcher Temperatur sich stets alles gelöste Schwefelsilber abschied. Filtrirt man nach dem Erkalten, so erhält man ein ganz klares, farbloses Filtrat. Filtra und Gefässe müssen natürlich auch hierbei trocken sein.

braucht worden. Da nun 1 *cc* der letzteren gleich 0,00281 *g* **Zink war**, so berechnete sich die durch diesen Versuch in bezeichnetem Volumen Zinklösung gefundene Metallmenge auf 0,130946 *g*; thatsächlich waren bekanntlich darin 0,130 *g* enthalten. Differenz somit 0,73 %.

Das Ergebniss der Analyse lässt sich ganz bequem nach folgender Formel berechnen:

$$x = \frac{(a\,n - 2\,p + 4\,q)\,b}{a},$$

wenn

a das einem Cubikcentimeter der Sulfuretlösung entsprechende Volumen Silberlösung,

b die einem Cubikcentimeter der Sulfuretlösung zukommende Zinkmenge,

n das demselben zugesetzte Volumen der Sulfuret-,

p das Volumen der zu A_1 gesetzten Silber-,

q das Volumen der für B_1 verbrauchten Rhodanammonium-Lösung und

x die gesuchte Zinkmenge

bedeutet und wenn

$$2\,A_1 = A$$
$$2\,B_1 = B$$

ist. *)

Zweiter Versuch: Eine salpetersaure Lösung von 1,668 *g* fast nur eine Spur Eisen enthaltenden Zinkes wurde ammoniakalisirt und auf 300 *cc* gebracht. Nachdem sich die sehr geringe Eisenoxydhyratmenge vollständig abgesetzt hatte, wurde die in 30 *cc* dieser Lösung enthaltene Zinkmenge bestimmt. Unmittelbar vorher war der Titer der Sulfuretlösung von Neuem festgestellt worden. Für die Berechnung des Ergebnisses war in diesem Falle:

$$a = \frac{12,2}{15} = 0,813,\quad b = 0,00265,\quad n = 70,\quad p = 50,\quad q = 23,5.$$

Durch Einsetzen dieser Werthe in obige Formel ergab sich x 0,165943 *g*. Diese Menge war enthalten in den dem Versuche unterworfenen 30 *cc*, es ergibt sich somit für 300 *cc* 1,65943 *g* Zink, d. i. 99,488 %.

Die von Schober vorgeschlagene Methode ist umständlicher als das ebenfalls auf die Benutzung der Volhard'schen Methode ge-

*) Eine Vereinfachung der Berechnung, welche erzielt werden könnte, wenn man auch die Sulfuretlösung auf die Silberlösung stellte, wird natürlich durch die Veränderlichkeit der ersteren unmöglich gemacht.

gründete Verfahren zur Zinktitrirung, welches C. Mann*) kürzlich empfohlen hat.

Ueber das Verhalten des Zinkes gegen Phosphor, Phosphorwasserstoff, Schwefelwasserstoff und Eisensalze. F. Selmi**) hat gefunden, dass Zink aus weingeistigen Lösungen von Phosphor oder aus wässerigen von Phosphorwasserstoff, Schwefelwasserstoff oder Eisensalzen geringe Mengen dieser Körper auf sich niederschlägt und sehr hartnäckig zurückhält. Das einige Stunden in den Lösungen von Phosphor oder Phosphorwasserstoff aufbewahrte Zink gibt an Wasser, Alkohol oder Aether nichts ab, wohl aber an Schwefelkohlenstoff und theilweise an Chloroform. Im Kohlensäurestrom auf 140^{0} erwärmt, verliert es nichts, wohl aber beim Schütteln mit Wasser und Luft bei mittlerer Temperatur. Unter sonst völlig gleichen Verhältnissen angestellte Versuche haben ergeben, dass das derart bekleidete Zink mit verdünnter Schwefelsäure oder mit kaustischen Alkalien in der gleichen Zeit viel mehr Wasserstoff entwickelt als nicht verändertes. Umkleidetes und reines Zink bilden mit Säuren und Alkalien eine Kette, aber das umkleidete Zink ist ein schwächerer Elektromotor als das reine.

Auch Lösungen von unterphosphoriger Säure können das Zink in ähnlicher Weise verändern. Selmi ist der Ansicht, dass es sich hier nur um Oberflächenanziehung, nicht um eine chemische Verbindung handle. Werden Zinkspäne in gasförmigen Phosphorwasserstoff (über Wasser?) eingeführt, so erfolgt keine merkliche Volumabnahme, aber das Zink zeigt sich beim Herausnehmen in der oben angegebenen Weise verändert.

Zur maassanalytischen Bestimmung des Mangans. Th. Morawski und Joh. Stingl***) haben das von A. Guyard herrührende, von R. Habich kritisch bearbeitete und von Cl. Winkler modificirte Verfahren der Mangantitrirung, †) welches sich auf das Verhalten des übermangansauren Kalis gegen Manganchlorür gründet (1 Aequiv. KO, Mn_2O_7 oxydirt 3 Aequiv. MnCl zu Manganhyperoxyd, das sich wasserhaltig ausscheidet), neuerdings empfohlen. Nach den Beobachtungen der Verfasser ist es erforderlich, dass die Salzsäure,

*) Diese Zeitschrift **18**, 162.

) Acad. dei Lincei [3] vol. 2 und Ber. d. deutsch. chem. Ges. z. Berlin **12, 138.

***) Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] **18**, 96.

†) Vergl. R. Fresenius, Anl. z. quantitat. Analyse 6. Aufl. Bd. I p. 261.

welche bei dieser Reaction auftritt, so verdünnt bleibe, dass sie auf das Manganhyperoxydhydrat nicht einzuwirken vermag.

Die Verfasser empfehlen ihre Methode insbesondere zur Bestimmung des Mangans im Roheisen, in Ferromanganen etc.

Bei hohen Mangangehalten fallen die Resultate in der Regel etwa um 1 % zu hoch aus, bei 20 procentigen Ferromanganen erzielt man jedoch Bestimmungen, welche mit den gewichtsanalytisch gefundenen Mangangehalten gut übereinstimmen.

Ein directes Titriren der das Eisen als Chlorid enthaltenden Lösung des manganhaltigen Eisens ist jedoch nicht ausführbar, da bei Gegenwart überschüssigen Eisenchlorids die Flüssigkeit wohl dunkelbraunroth wird, aber kein Manganhyperoxydhydrat ausscheidet. Es ist deshalb nothwendig, das Eisenchlorid zu beseitigen, was am einfachsten und raschesten geschieht, indem man kohlensauren Baryt anwendet, wobei aber nicht erforderlich ist, mehrere Stunden zu warten, bis die Abscheidung des Eisens quantitativ erfolgt ist; man kann im Gegentheile sofort nach dem Zusatze des kohlensauren Barytes die manganhaltige Flüssigkeit abfiltriren. Die Verfasser überzeugten sich übrigens auch, dass man direct mit dem Chamäleon titriren kann, ohne zu filtriren, jedoch erfordert die Erkennung der Endreaction grössere Aufmerksamkeit. In letzterem Falle darf natürlich nicht erwärmt werden, ein Ueberschuss von kohlensaurem Baryt begünstigt ohnedies, vermöge des hohen specifischen Gewichts, das raschere Absetzen des Niederschlages.

Die meisten von Morawski und Stingl ausgeführten Bestimmungen wurden mit dem Filtrate vom Niederschlage mit kohlensaurem Baryt in heisser Flüssigkeit bewerkstelligt, was sie als das Zweckmässigste erkannten.

Zum Beweise der Anwendbarkeit ihrer Methode haben die Verfasser folgende analytische Belege mitgetheilt.

Die Chamäleonflüssigkeiten wurden in drei verschiedenen Concentrationen angewendet; bezeichnen wir die drei Flüssigkeiten mit M_1, M_2, M_3, so entsprach:

1 *cc* von M_1	0,00550 *g* Mn
1 « « M_2	0,00346 « «
1 « « M_3	0,00168 « «

I. Eine Probe Spiegeleisen von Pozoritta ergab gewichtsanalytisch 6,55 % Mn.

Je 0,29755 *g* dieses Eisens brauchten:

	I.	II.	III.	IV.
	11,8 *cc* M_3	11,6 *cc* M_3	3,5 *cc* M_1	5,7 *cc* M_2
entsprechend:	6,66 % Mn	6,55 % Mn	6,64 % Mn	6,64 % Mn

II. Ein Spiegeleisen von Kladno, mit 8,45 % gewichtsanalytisch gefundenem Mangan, gab in 4 Versuchen mit je 100 *cc* einer Lösung, entsprechend 0,3214 *g* gelöster Substanz:

1) Mit kohlensaurem Baryt versetzt und sammt dem Niederschlage titrirt: 7,9 *cc* M_2 verbraucht, woraus sich 8,52 % berechnen.
2) Abfiltrirt vom Niederschlage mit kohlensaurem Baryt 7,5 *cc* M_2 gibt 8,09 % Mn.
3) Desgleichen, 4,8 *cc* M_1 verbraucht, entspricht 8,43 % Mn.
4) Endlich wurden unter gleichen Umständen 15,5 *cc* M_3 erfordert, entsprechend 8,11 % Mn.

III. Eine Spiegeleisensorte von Pozoritta enthielt nach der Gewichtsanalyse 10,46 % Mn.

1) 0,9235 *g* brauchten 18 *cc* M_1, entsprechend 10,70 % Mn.
2) 0,7705 « « 15 « « « 10,80 « «

IV. Ein Ferromangan von Pozoritta mit 19,70 % Mn, gewichtsanalytisch ermittelt, gab Folgendes:

0,2694 *g* brauchten in zwei Versuchen je 31,1 und 31,5 *cc* M_3; das gibt 19,42 und 19,66 % Mn.

V. Ferromangan desselben Ortes, mit 21,48 % Mn.

1) 0,1723 *g* brauchten 22,2 *cc* M_3, entsprechend 21,69 % Mn.
2) 0,4307 « « 54,65 « « « 21,29 « «

Bei einem Manganerze aus der Bukowina, welches 41,11 % Mangan enthielt, wurden nach der Methode der Verfasser 42,09 % gefunden.

Aus den angeführten Daten ergibt sich, dass insbesondere für kleinere Mangangehalte die Titrirung mit Chamäleon gute Resultate liefert. Bei grösseren Mengen von Mangan scheint die reichlichere Bildung von Niederschlägen in der Flüssigkeit die Erkennung der Endreaction zu erschweren.

Bei der Ausführung ihrer Methode rathen die Verfasser folgendermaassen zu verfahren.

In einer Porzellanschale, welche mit einem umgekehrten Trichter bedeckt wird, löst man etwa 1,5 *g* Substanz in Salpetersäure auf, dampft zur Trockne ein und glüht, so lange sich noch nitrose Dämpfe entwickeln. Hierauf löst man rasch in Salzsäure, wobei der Trichter auf der Schale bleibt, dampft den Ueberschuss der Salzsäure ab und verdünnt

die Lösung. Nun neutralisirt man vorsichtig mit kohlensaurem Natron und fällt mit kohlensaurem Baryt, filtrirt sofort ab und ergänzt das Filtrat auf 1 *l*. Man titrirt nun je 200 *cc* und lässt auf eine vorläufige, approximativ richtige Probe, die sehr schnell ausgeführt ist, eine genaue, mit der grössten Vorsicht ausgeführte Titrirung folgen, die wenig Zeit in Anspruch nimmt. Man wird sich leicht die Ueberzeugung verschaffen, dass wiederholte Proben sehr gut übereinstimmen.

Die Concentration der Chamäleonflüssigkeit ist derart zu wählen, dass 1 *cc* etwa 2—3 *mg* Mangan entspricht.

In Bezug auf die Beobachtung der Endreaction ist es nothwendig, die Erscheinungen genau zu kennen, welche während des Titrirens eintreten. In der ersten Zeit scheidet sich der Niederschlag sehr voluminös aus und ist es kaum möglich, die Farbe der Flüssigkeit zu unterscheiden. Bei weiterem Zusatze von Kaliumpermanganat wird aber der Niederschlag immer dichter, und ist hierbei das Umrühren mit einem Glasstabe sehr förderlich. Die Färbung der Flüssigkeit ist zuerst gelbbraun, sowie man aber dem Ende der Reaction naht, wird die Flüssigkeit mit dem Niederschlage deutlich braunroth, und wenn man jetzt das Chamäleon tropfenweise hinzufügt, so sieht man, dass sich die Tropfen nur langsam entfärben; rührt man nun tüchtig um, lässt ganz kurze Zeit absitzen und wiederholt dies nach tropfenweiser Zugabe von Chamäleon, so erreicht man genau den Punkt, wo die Flüssigkeit eine rein rosenrothe Färbung annimmt, die sich nun auch erhält. Entschieden erfordert die Anwendung der Methode grosse Aufmerksamkeit und Uebung, bereitet aber dann keine Schwierigkeiten. Man darf sich nur nicht durch die ungünstigen Erscheinungen beim Beginne der Reaction abschrecken lassen.

Wenn es sich um eine rasche Ermittelung des Mangangehaltes in Spatheisensteinen handeln sollte, dürfte die Anwendung dieser Methode nach Ansicht der Verfasser besonders empfehlenswerth sein.

Eine Reaction auf Kobalt empfiehlt T. Tattersall.*) Versetzt man die Lösung eines Kobaltsalzes so lange mit Cyankaliumlösung, bis der anfangs entstandene bräunlichweisse Niederschlag sich zu einer gelben Flüssigkeit gelöst hat und fügt nun einige Tropfen gelbes Schwefelammonium hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit blutroth. Nickelsalze verhindern die Reaction nicht, wohl aber Kupfersalze.

*) Chem. News **39**, 66.

Ueber den Einfluss der Mineralsäuren auf die Salicylsäure-Eisenreaction. S. Pagliani*) hat auf Veranlassung von H. Schiff Versuche ausgeführt um festzustellen, unter welchen Verhältnissen und in welchen Mengen die einzelnen Mineralsäuren die Eisenreaction der Salicylsäure verhindern können. Er hat zu diesem Zweck titrirte Lösungen von Salicylsäure, Eisenchlorid, Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure angewandt und bestimmt, welche Mengen der Säuren nöthig sind, um bei gegebenen Mengen von Salicylsäure und von Eisenchlorid die Reaction zu verhindern. Es ist hierauf der Verdünnungsgrad der Lösung von Einfluss, aber unter sonst gleichen Bedingungen wurde die Reaction verhindert, wenn auf 1 Thl. Salicylsäure etwa 400 Thle. Schwefelsäure oder etwa 385 Thle. Salpetersäure oder etwa 36 Thle. Salzsäure vorhanden waren. Essigsäure wirkt bei noch viel geringerer Menge.

Zur Bestimmung von Silber, Chlor, Brom und Jod mittelst Rhodanammoniums. J. Hertz**) hat seine Erfahrungen hinsichtlich der Bestimmung der genannten Körper mittelst der Volhard'schen Methode, über welche ich in dieser Zeitschrift **13**, 171; **17**, 482 und **18**, 271 berichtet habe, mitgetheilt. Der Verfasser ist durch seine Versuche zu der Ueberzeugung gelangt, dass die Volhard'sche Methode sowohl zur Silber- als auch zur Halogenbestimmung äusserst brauchbar ist und sich besonders dadurch empfiehlt, dass sie mit grosser Sicherheit rasche und leichte Ausführbarkeit vereinigt. Etwas Neues enthält die Abhandlung nicht.

Die Bestimmung des Bleis als jodsaures Bleioxyd empfiehlt Charles A. Cameron.***) Nach des Verfassers Versuchen wird das Blei aus seinen Lösungen durch Jodsäure und jodsaure Alkalien viel vollständiger ausgefällt als durch Schwefelsäure, selbst unter Zusatz von Alkohol. Der Niederschlag von jodsaurem Bleioxyd wird gewogen, doch lässt sich auf das genannte Verhalten auch ein maassanalytisches Verfahren gründen. Man versetzt die Lösung, in welcher das Blei bestimmt werden soll, mit einer Normallösung eines löslichen jodsauren Salzes,†)

---

*) Gazz. chim. ital. durch Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **12**, 385.

) Arch. Pharm. [3 R.] **14, 322.

***) Chem. News **38**, 145 u. The Analyst, October 1878 p. 338.

†) Da reine Jodsäure oder reine jodsaure Alkalien nur schwer zu beschaffen sind, so stellt man den Titer der Normaljodsäurelösung mit einer reinen Lösung von Bleinitrat fest.

filtrirt den Niederschlag von jodsaurem Bleioxyd ab und wascht ihn aus. Die Waschwasser werden mit dem Filtrate vereinigt und dann in dieser Flüssigkeit der Ueberschuss von Jodsäure in bekannter Weise mit Salzsäure und unterschwefligsaurem Natron bestimmt.

In den Lösungen der Chlor-, Brom- und Jodalkalimetalle ist jodsaures Bleioxyd nicht unlöslich, weshalb dafür Sorge zu tragen ist, dass diese Verbindungen nicht zugegen sind. Salzsäure löst jodsaures Bleioxyd leicht auf.

Ueber die Guajak-Kupfer-Reaction hat E. Purgotti*) Mittheilungen gemacht. Seinen Beobachtungen zu Folge wird eine auch sehr verdünnte Lösung von Kupferchlorid in Berührung mit Guajaktinctur theilweise zu Chlorür reducirt indem Bläuung der Guajaktinctur eintritt. Da nun die meisten Sauerstoffsalze des Kupfers sich mit Chloralkalien leicht unter Bildung von Kupferchlorid umsetzen, so schlägt der Verfasser vor, eine mit Alkalichlorid versetzte Guajaktinctur zur Erkennung sehr geringer Kupfermengen zu benutzen. Lasse man 0.1 *cc* einer Kupfervitriollösung, enthaltend $^{1}/_{1000}$ *mg* des Salzes, nach Zusatz eines Alkalichlorides längs den Wandungen des Gefässes in weingeistiger Guajaktinctur hinabgleiten, so sei die Blaufärbung noch deutlich zu erkennen. Die Anwendung von Alkalichlorid sei derjenigen von Sulfocyanat oder von Cyanür vorzuziehen, sofern kein unlösliches Salz entstehe und weil die beim geringsten Ueberschuss von Cyanür entstehende Lösung mit Guajaktinctur keine Blaufärbung mehr erzeuge.

Ich muss darauf aufmerksam machen, dass die Beobachtung Purgotti's nicht neu ist. In einer in dieser Zeitschrift **9**, 210 (1870) erschienenen Abhandlung »über die Anwendung der Guajaktinctur als Reagens« hebt Schönn hervor, dass die Guajak-Kupferreaction bei Anwendung von Kupferchlorid am empfindlichsten sei und sagt dann am Schluss seiner Abhandlung:

»Wendet man nun so stark verdünnte Kupfervitriollösung an, dass dieselbe für sich keine Wirkung äussert, so tritt diese Erscheinung sofort sehr schön ein bei Zusatz von Chlorammonium, Chlorbaryum, Bromammonium, Jodkalium, Cyankalium, Fluorammonium.« H. F.

Ueber chromsaure und dichromsaure Salze hat Ludwig Schulerud**) Versuche angestellt, welche zu dem Resultate führten, dass

*) Gazz. chim. ital. und Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **11**, 1248.

) Journ. f. prakt. Chem. [N. F] **19, 36.

nur die einwerthigen Metalle fähig sind dichromsaure (bez. wasserfreie zweifachchromsaure) Salze zu bilden. Die Salze wurden sämmtlich mit Ausnahme des leicht löslichen Lithionsalzes durch Fällung mit äquivalenten Mengen chromsauren und dichromsauren Kalis dargestellt. Mit Barytsalzen erhielt man in beiden Fällen identische Niederschläge. Dichromsauren Baryt und dichromsauren Kalk darzustellen gelang nicht. Den Barytsalzen analog verhalten sich die Blei- und Quecksilbersalze; dagegen konnten von Silber, Lithium und Thallium beide Arten von Salzen gewonnen werden.

Zum Nachweis der Borsäure. In einer längeren Abhandlung über einige Löthrohrreactionen, welche im Uebrigen nichts neues enthält, hat E. J. Chapman*) die bekannte Turner'sche, auf der Bildung von Fluorbor beruhende Methode zum Nachweis der Borsäure durch Flammenfärbung — Einführen einer Mischung der Substanz mit einem aus $4^1/_2$ Thln. doppelt-schwefelsaurem Kali und 1 Thl. Flussspath bestehenden Fluss in die Flamme — als werthlos und überflüssig bezeichnet,**) da sie bei borsaurem Natron versage und andere borsaure Salze die Flammenfärbung auch für sich allein schon lieferten.

C. Le Neve Foster***) hat dagegen durch eine Reihe sehr sorgfältig ausgeführter Versuche die altbewährte Vorzüglichkeit der Turner'schen Methode, insbesondere auch bei Anwesenheit grosser Natronmengen, dargethan. Selbst eine Mischung von 99 Thln. Kochsalz und 1 Thl. Borax lieferte bei der Prüfung nach dem genannten Verfahren noch eine deutliche Grünfärbung.

Bei Bestimmung der Phosphorsäure mittelst molybdänsauren Ammons pflegt man vorhandene Kieselsäure vor der Ausfällung der Phosphorsäure abzuscheiden, obgleich E. H. Jenkins vor einiger Zeit Versuche veröffentlicht hat,†) aus denen er schliesst, dass Kieselsäure unter gewöhnlichen Umständen bei Fällung der Phosphorsäure mittelst molybdänsauren Ammons nicht in den Niederschlag eingeht und daher nicht abgeschieden zu werden braucht.

Demgegenüber hat neuerdings R. W. Atkinson††) gezeigt, dass die Angaben von Jenkins irrig sind. Hinsichtlich der vom Verfasser mitgetheilten Versuchsreihen verweise ich auf die Originalabhandlung.

*) Chem. News **35**, 13, 26, 36.
) Chem. News **35, 36.
***) Chem. News **35**, 127.
†) Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] **13**, 237 und diese Zeitschrift **15**, 339.
††) Chem. News **35**, 127.

Zur Trennung und Bestimmung des Chlors, Broms und Jods empfiehlt Antony Guyard*) folgendes Verfahren. Voraussetzung ist, dass die genannten Körper sich als Chloride, Bromide und Jodide in Lösung befinden; sollten sie ganz oder theilweise als Chlorate, Bromate und Jodate vorhanden sein, so wären diese zunächst durch einen Ueberschuss von schwefliger Säure sorgfältig zu reduciren.

Man säuert die Lösung mit Schwefelsäure an und versetzt mit einer Mischung von saurem schwefligsaurem Natron und Kupfervitriol in geringem Ueberschuss. Das Jod schlägt sich alsbald sehr vollständig als Kupferjodür nieder, in welcher Form es direct mit grosser Genauigkeit bestimmt werden kann. Nur bei Gegenwart von Rhodanverbindungen würden falsche Resultate erhalten werden, ein Fall, der übrigens selten oder nie vorkommen wird.

Die von dem Kupferjodür abfiltrirte Flüssigkeit kocht man mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure bis zur völligen Verjagung der schwefligen Säure und bringt sie dann in einen Kolben, der ein aufwärts gerichtetes Glasrohr trägt, an welches eine Péligot'sche Röhre befestigt ist, die mit einer Lösung von saurem schwefligsaurem Natron, mit schwefliger Säure, mit Schwefelkohlenstoff, oder endlich mit Jodkaliumlösung beschickt und in ein Gefäss mit kaltem Wasser gestellt wird. Die Flüssigkeit in dem Kolben versetzt man mit Chromsäure in geringem Ueberschuss oder mit einer Mischung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure und kocht bis zur völligen Austreibung des Broms. Das Brom wird dann, je nach der Beschickung der Péligot'schen Röhre, als Bromsilber, auf colorimetrischem Wege oder durch maassanalytische Bestimmung des ausgeschiedenen Jodes bestimmt.

In der nach dem Abdestilliren des Broms hinterbleibenden Flüssigkeit reducirt man den Chromsäureüberschuss mit schwefligsaurem Natron und fällt dann das Chlor in bekannter Weise als Chlorsilber.

Da nicht unerhebliche Mengen von Reagentien zur Verwendung gelangen, so ermittelt man durch einen besonderen Versuch deren Chlorgehalt und zieht denselben von dem gefundenen Werthe ab.

Ueber das Kaliumpermanganat und dessen Zersetzungsproducte bei Oxydationen haben Th. Morawski und Joh. Stingl**) eine interessante Abhandlung veröffentlicht, auf welche ich hier nur aufmerksam machen kann.

*) Bullet. de la soc. chim. de Paris **31**, 301.

) Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] **18, 78. Von den Verfassern eingesandt.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

C. Neubauer.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Prüfung auf Alkohol in ätherischen Oelen und Chloroform. Die von L. Fleischmann*) zur Prüfung auf Alkohol in ätherischen Oelen etc. empfohlene Methode beruht auf der Ueberführung desselben in Acetaldehyd durch Oxydation mittelst doppelt chromsauren Kalis und concentrirter Schwefelsäure, wobei bei Anwesenheit von Alkohol eine grüne Färbung auftritt. Zur Ausführung wird das zu prüfende Oel etc. mit Wasser gut geschüttelt, die wässerige Schicht getrennt und letztere mit einigen Tropfen einer Lösung von doppelt chromsaurem Kali und überschüssiger concentrirter Schwefelsäure behandelt. Erscheint dabei die erwähnte grüne Färbung, so enthielt das fragliche Oel etc. Alkohol beigemischt; bleibt die Flüssigkeit aber unverändert klar und röthlich gefärbt, so ist die Abwesenheit von Alkohol constatirt.

---

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Eine neue Modification der Simpson'schen Methode, den Stickstoff zu bestimmen. W. Hankó**) berichtet über einen neuen, zur Bestimmung des Stickstoffs von Anton Fleischer und Nemes construirten Apparat. Dieser Apparat, durch ein Gestell befestigt, besteht aus einem 200—500 *cc* fassenden Scheidetrichter a (siehe Fig. 5 auf Taf. VI). an welchem unten ein zweimal durchbohrter Kork angebracht ist. In die eine dieser Oeffnungen wird eine rechtwinklig gebogene Glasröhre gesteckt, welche durch eine längere Kautschukröhre mit einem 1—$1^1/_2$ *l* fassenden, Kalilauge enthaltenden Aspirator b verbunden ist.

In der zweiten Bohrung ist eine Z-artig gebogene, in der Mitte mit einem Hahn versehene Glasröhre befestigt, durch welche die Verbindung mit der Verbrennungsröhre bewerkstelligt wird. Durch Heben des Aspirators wird der Scheidetrichter mit Kalilauge gefüllt, sowie auch die Z-förmige Röhre, welche dann durch die Kautschukröhre mit der

*) Polytechn. Notizblatt **34,** 47.

) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **12, 451.

Verbrennungsröhre verbunden wird. Nachdem man die Luft durch Kohlensäure aus der Verbrennungsröhre vollständig entfernt hat, verbindet man diese mit der bereits erwähnten Kautschukröhre und durch diese mit dem zur Aufnahme des Stickstoffs bestimmten Apparat a.

Nach der Beendigung der Verbrennung wird auch der in der Röhre befindliche Stickstoff durch einen stärkeren Kohlensäurestrom in den beschriebenen Apparat getrieben. Hierauf schliesst man die Apparate durch die Hähne ab, entfernt sie von der Verbrennungsröhre und schüttelt, der Absorption der Kohlensäure wegen, den mit der Kalilauge gefüllten Apparat heftig. Nachdem alles 12 Stunden lang gestanden, füllt man die am oberen Ende des Scheidetrichters angebrachte Schale c mit Wasser, führt den Stickstoff in eine kalibrirte Röhre über und bestimmt das Gasvolum, die herrschende Temperatur und den Luftdruck berücksichtigend.

Zur Analyse von Halogene oder Stickstoff enthaltenden organischen Verbindungen. In Liebig's Annalen (**190**, 40)*) hat J. Volhard ein von den Herren Feez, Schraube und Burkhardt bearbeitetes Verfahren zur Bestimmung von Halogenen in organischen Verbindungen skizzirt, wonach die betreffende Verbindung in einem Porzellantiegel mit einem Gemenge von Natriumcarbonat und Salpeter verbrannt wird. Hierzu bemerkt Hugo Schiff**), dass ein ganz ähnliches, aber in seiner Ausführung noch einfacheres Verfahren bereits vor 30 Jahren von R. Piria angewandt und später 1857 in seinen »Lezioni di chimica organica« beschrieben wurde.

Piria schreibt daselbst S. 153 und 154: »Die Bestimmung der Halogene kann übrigens nach einer sehr viel einfacheren und genaueren Methode ausgeführt werden, deren ich mich seit mehreren Jahren bediene . . . . . Handelt es sich um nicht sehr flüchtige Verbindungen, so können dieselben sehr bequem in kleinen Platintiegeln über der Berzeliuslampe zersetzt werden. Zu diesem Zwecke wägt man die Substanz in einer kleinen Papierkapsel ab, bringt diese in einen Platintiegel von etwas mehr als Fingerhutgrösse, füllt den Tiegel mit gepulvertem schwarzem Fluss ganz an, bedeckt ihn dann mit einem etwas grösseren Platintiegel und dreht nun beide Tiegel derart um, dass der kleine Tiegel nebst Inhalt, mit der Oeffnung nach unten, auf den Boden des

*) Siehe auch diese Zeitschrift **18**, 280.

) Liebig's Annalen **195, 293. Vom Verfasser eingeschickt.

nunmehr aufrecht stehenden, grösseren Tiegels zu stehen kommt. Der ringförmige Zwischenraum zwischen beiden Tiegeln wird dann mit schwarzem Fluss ausgefüllt, der Deckel aufgesetzt und es wird nun allmählich bis zum Glühen erhitzt. . . . . . . Die im oberen Theil der Masse sich befindende Substanz beginnt erst dann sich zu zersetzen, wenn der schwarze Fluss nahezu glühend ist, und die sich entwickelnden Dämpfe sind gezwungen, im kleinen Tiegel abwärts und im ringförmigen Zwischenraum aufwärts, das glühende Alkalicarbonat zu durchstreichen, so dass keine Spur des Halogens unabsorbirt entweicht . . . . . . Die Zersetzung erfolgt mit grösster Regelmässigkeit und ist in etwa 8 bis 10 Minuten beendigt. . . . . . Die in der besprochenen Weise mit schwarzem Fluss ausgeführte Bestimmung der Halogene ist viel genauer als die in der üblichen Weise mit Kalk vorgenommene, aber sie ist auf stickstoffhaltige Körper nicht anwendbar, weil deren Stickstoff theilweise zur Entstehung von Cyankalium Veranlassung gibt.«

So weit Piria. Das Verfahren ist nach Schiff wirklich sehr bequem und in seiner Ausführung höchst elegant, namentlich jetzt bei Gasheizung, mit welcher ein kräftiger Bunsen'scher Brenner zur Ausführung der Analyse hinreicht. Seit fünfzehn Jahren hat sich Schiff dieses Verfahrens stets bedient, wo die Natur der Substanz es erlaubte. In dieser Weise hat die Methode auch bei seinen Schülern Eingang gefunden und die Erfolge waren stets sehr befriedigende. Fig. 2 auf Taf. V gibt die Grösse der angewandten Tiegel und es ist vielleicht zweckmässig, dieselben noch etwas enger und höher zu wählen. Einzelne Modificationen hat Schiff übrigens gleich von Anfang an für passend gehalten. So unterblieb das Abwägen in Papierkapseln. Die Substanz wird direct in dem kleinen Tiegel abgewogen und mittelst eines Platindrahts mit ein wenig der Zersetzungsmasse innig gemengt. Als Zersetzungsmasse bedient sich Schiff für Chlor und Brom eines Gemenges von 1 Theil wasserfreiem Natriumcarbonat mit 4 bis 5 Theilen Kalk. Diese Masse sintert nur wenig zusammen, greift die Platintiegel nicht an, ist viel weniger wärmeleitend als der schwarze Fluss und kann auch bei stickstoffhaltigen Körpern angewandt werden, ohne dass bei der in Betracht kommenden Temperatur Bildung von Cyanür zu befürchten wäre. Die Zersetzung nimmt einige Minuten mehr in Anspruch, aber wenn man mit einer kleinen Spitzflamme zu erwärmen anfängt, so erreicht man um so sicherer, dass ein Theil der Masse bereits glüht, wenn die Substanz anfängt, sich zu zersetzen. Je nachdem man die

Masse mehr oder weniger fest eindrückt, erfordert eine Analyse etwa 12 bis 14 *g* Zersetzungsmasse, welche sich schliesslich in allen Fällen leicht vom grösseren Tiegel ablöst.

Die vom Verfasser mitgetheilten Beleganalysen zeigen sehr genaue Resultate.

Diese Bestimmungsmethode scheint von Piria nicht auf flüssige Verbindungen angewandt worden zu sein, wie sich schon aus dem Umstand ergibt, dass er empfiehlt, die Substanz in Papierkapseln abzuwägen. Viele flüssige Verbindungen können indessen recht wohl nach dieser Methode analysirt werden, aber nicht alle. Es kommt dabei weniger auf die grössere oder geringere Flüchtigkeit an, als vielmehr darauf, dass sich die Verbindung leicht unter Abspaltung von Wasserstoffsäure zersetzt, oder auch mit dem Alkali eine Verbindung bildet, welche dann bei weiterer Zersetzung das Halogen mit dem Alkali verbunden zurücklässt, wie z. B. der bereits wenig oberhalb 100° flüchtige Chlorsalicylaldehyd. — L. Balbiano, welcher im Augenblick mit der Reinigung von Dichlorbuttersäureäther beschäftigt ist (Siedepunkt gegen 210°), hat denselben mit gut übereinstimmenden Resultaten im Platintiegel analysirt. Er hat zugleich einige Controlversuche mit Dichlorhydrin angestellt und auch hiermit wohl übereinstimmende Werthe erhalten, während von dem schwerer zersetzbaren Brombenzol immer ein Theil unzersetzt durch das fast glühende Alkali ging und dann natürlich auch nicht einmal annähernde Werthe erzielt wurden. Für die Analyse flüssiger Verbindungen wägt man die Substanz vortheilhaft in einem flachgedrückten kurzschwänzigen Kügelchen B (Fig. 3 auf Taf. V) ab. Der Schwanz wird so nahe als möglich am Glaskörper abgebrochen und das Kügelchen, mit der Spitze nach unten, in eine auf dem Boden des kleinen Tiegels befindliche dünne Schicht des Soda-Kalkgemisches fest eingedrückt.

Auch jodhaltige Körper scheint Piria nicht nach dieser Methode analysirt zu haben und es lagen dem Verfasser in dieser Beziehung auch keine eigenen Erfahrungen vor. Bei einigen Bestimmungen, welche Schiff durch L. Balbiano mit Jodoform ausführen liess, zeigte sich zunächst das Soda-Kalkgemisch als ungeeignet. Es bildet sich Calciumjodat, welches an und für sich schwer zersetzbar ist und auch durch verdünnte Salpetersäure nur langsam und schwierig gelöst wird. Auch in denjenigen Fällen, in welchen die letzten Antheile, bei Gegenwart überschüssigen Silbernitrats, gelöst wurden, waren Verluste von mehreren Procenten nicht zu vermeiden. Die Analyse von jodhaltigen Verbin-

dungen nach dieser Methode gelingt indessen ohne Schwierigkeit, wenn man Natriumcarbonat allein anwendet. In dieser Weise wurden folgende Werthe erhalten:

Jodoform	Procente Jod	Berechnet
0,1285	95,8	96,7
nochmals umkrystallisirt		
0,1680	97,7	«
0,2280	96,3	«

Diese Analysen, sowie auch diejenigen des Dichlorbuttersäureäthers und des Dichlorhydrins, sind unter Anwendung des Titrirverfahrens ausgeführt worden. Obwohl bei den Jodbestimmungen die von Volhard (diese Zeitschrift **18**, 277) angegebenen Vorsichtsmaassregeln gewissenhaft beobachtet wurden, so zeigten sich doch obige Differenzen, wie sie übrigens auch von anderen Analytikern beobachtet wurden.

Die von Piria beschriebene Methode der Elementaranalyse beruht auf Anwendung eines beiderseits offenen, zu etwa $^3/_4$ seiner Länge mit Kupferoxyd gefüllten Rohrs. Die abgewogene Substanz wird in einem Schiffchen eingeführt und ohne mit dem Kupferoxyd gemischt zu werden, im langsamen Sauerstoffstrom verbrannt. Solche und ganz ähnliche Verbrennungsverfahren sind auch schon vor Piria angewandt und beschrieben worden. Das Eigenthümliche des Piria'schen Apparats besteht in einer sehr einfachen Form des Purificators und in der Anwendung eines Aspirators zur Verminderung des Drucks im Innern des ganzen Systems. Abgesehen von dem Gasofen ist die Zusammenstellung des Piria'schen Apparates und seine Art der Ausführung der Analysen fast genau diejenige, welche durch C. Glaser beschrieben wurde und als Glaser'sche Methode in viele deutsche Laboratorien Eingang gefunden hat. — In einer Hinsicht ist indessen Piria noch einen Schritt weiter gegangen. In seinen Lezioni S. 141 sagt er:

»Die beschriebene analytische Methode kann auf alle organischen Verbindungen ohne Unterschied angewandt werden und sie verlangt keinerlei Abänderung für die Analyse von kohlenstoffreichen oder sehr schwer verbrennlichen Körpern. Auch bei stickstoffhaltigen Körpern sind keine weiteren Unzukömmlichkeiten zu befürchten. Da die Verbindungen sich zersetzen, ohne mit dem Kupferoxyd gemischt zu sein, so entwickelt sich der grösste Theil des Stickstoffs als Ammoniak, welches durch das glühende Kupferoxyd zu Wasserdampf und Stickgas verbrannt wird. Um aber bei Nitrokörpern irgend welche zufällige Bildung von

Stickoxyden zu vermeiden, ist es passend, die Substanz im Schiffchen mit feinem Kupferpulver zu mischen.«

Zur Bestätigung des hier Gesagten steht dem Verfasser eine fast fünfzehnjährige Erfahrung zu Gebote. Seit dieser Zeit führt derselbe die Elementaranalysen nach Piria's Methode aus (aber ohne den Aspirator), und sehr viele, zum Theil stickstoffreiche Körper sind ohne Kupfervorlage mit gut übereinstimmenden Resultaten analysirt worden. Noch im Laufe des letzten Jahres hat Schiff zur Belehrung seiner Assistenten ein Präparat von Acetylenharnstoff ohne Kupfervorlage verbrannt, während gleichzeitig L. Balbiano dasselbe Präparat mit Kupfervorlage und Aspirator analysirte. Die Resultate waren fast genau übereinstimmend, obwohl die Verbindung 40 % Stickstoff enthält. (Vergl. Gazzetta chimica 1877, p. 352.)

In der ersten Zeit hatte Verfasser die dem Verbrennungsrohr zugewandte, leere Kugel des Chlorcalciumrohres ziemlich gross gewählt und hinter dieselbe eine Visitenkarte gebunden, um jede Gelbfärbung sogleich zu gewärtigen, und sehr bald fand er die Bedingungen, unter welchen die Bildung von Stickoxyden leicht vermieden werden kann. Zur Erzielung dieses Erfolges ist es unumgänglich, dass ein Theil des Verbrennungsrohres vollkommen rothglühend sei, ehe die Substanz anfängt sich zu zersetzen und dass die Röhre während der ganzen Verbrennung rothglühend erhalten werde. Bei anfangender Glühhitze, wie sie für die Analyse sehr vieler stickstoffloser Körper vollkommen ausreichend wäre, kann die Bildung von Stickoxyden nicht vollständig vermieden werden. Dieser wesentliche Umstand ist von Piria nicht angegeben worden; er musste sich ihm entziehen, da bei Analysen im Kohlenofen, wie er sie damals ausführte, die Temperatur ohnedies immer eine übermässig hohe war.

Was Nitrokörper betrifft, stehen dem Verfasser nur wenige Erfahrungen zu Gebote. Folgende Analysen wurden ohne Kupfervorlage und selbst ohne die von Piria empfohlene Zufügung von Kupferpulver ausgeführt:

Dinitraniläthan $C_2H_2(N . C_6H_4 . NO_2)_2$:

I. 0,2740 g gaben 0,5666 g CO_2 und 0,0811 g H_2O.
II. 0,2803 « « 0,5804 « « « 0,0821 « «

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
Kohlenstoff	56,38	56,40	56,47
Wasserstoff	3,35	3,29	3,26.

Ein aus dieser Verbindung dargestelltes Product weiterer Nitrirung enthielt noch etwas von ersterer Verbindung und die Resultate stimmen daher zwar nicht ganz mit der Berechnung, aber doch unter sich gut überein. Rothe Dämpfe waren nicht bemerkbar.

I. 0,2572 *g* gaben 0,4323 *g* CO_2 und 0,064 *g* H_2O.
II. 0,2775 « « 0,4661 « « « 0,0622 « «

	Berechnet für $C_{14}H_8(NO_2)_4N_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
Kohlenstoff	43,30	45,84	45,81
Wasserstoff	2,07	2,76	2,50.

Nitrobenzoylanilid, $(C_7H_5 . NO_2) . N . C_6H_5)$:
0,494 *g* gaben 1,245 *g* CO_2 und 0,210 *g* H_2O.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	69,0	68,8
Wasserstoff	4,45	4,7.

Bei anderen Nitrokörpern, welche Schiff ohne Kupfervorlage zu analysiren versuchte, war das Auftreten von Stickoxyden nicht zu vermeiden. Verfasser möchte sogar auf die oben angeführten Analysen keinen zu grossen Werth legen, da die betreffenden Verbindungen neben den Nitrogruppen auch Amidgruppen enthalten und die gegenseitige Zersetzung derselben wohl irgend welchen Antheil am guten Erfolg haben könnte. Jedenfalls scheint sehr viel darauf anzukommen, ob die Nitrokörper sich langsam oder rasch zersetzen, in welch' letzterem Falle dann alle seit lange üblichen Vorsichtsmaassregeln nicht gespart werden dürfen.

In den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft **11**, 306 theilt Lietzenmayer von ihm und Staub gesammelte Beobachtungen mit, wonach die bei Analysen von stickstoffhaltigen Körpern übliche Einführung von Kupfer in Spiralen, Drehspänen oder Drahtnetzen zu erheblichen Fehlern in der Wasserstoffbestimmung Veranlassung geben kann, sofern das reducirte Kupfer Wasserstoff einzuschliessen vermag. Es wird auch angegeben, in welcher etwas umständlichen Weise man zu verfahren habe, um diesen Fehler zu umgehen. Wenn nun aber solche Fehler überhaupt vorkommen können und wenn zu deren Vermeidung Operationen erforderlich sind, welche zwar das Verfahren nicht erheblich schwieriger machen, aber doch nahezu eben so viel Zeit erfordern als die Verbrennung selbst und wenn nun andererseits ohne diese

Operation und den damit verbundenen Zeitverlust nach einem sehr viel einfacheren, von dem gewöhnlichen sich in nichts unterscheidenden Verfahren vollgültige Resultate erzielt werden können und während vieler Jahre thatsächlich von Schiff erzielt worden sind, dann ist es passend, die Aufmerksamkeit der Fachgenossen auf dieses einfachere Verfahren hinzulenken und ihnen die weitere Prüfung und Anwendung dieses Verfahrens angelegentlichst zu empfehlen.

Schliesslich bemerkt Schiff, dass die Länge der zu durchstreichenden Kupferoxydschicht innerhalb sehr weiter Grenzen ohne Einfluss auf das Resultat zu sein scheint. Verbrennungsröhren mit Kupferoxydlängen von nur 40 *cm*, wie Verfasser sie seit Kurzem verwendet, geben dieselben guten Resultate wie weit längere Röhren, mit 60 bis 65 *cm* Kupferoxydlänge, wie sie eine lange Reihe von Jahren hindurch zur Analyse verwandt wurden.

Ueber die Bestimmung des Stickstoffs in organischen Substanzen wie Hornabfällen, Wolle etc. Da die Zerkleinerung von Hornabfällen etc. zur Bestimmung des Stickstoffs oft mit grossen Schwierigkeiten verbunden ist, so empfiehlt E. A. Grete*) die vorherige Behandlung derartiger Stoffe mit concentrirter Schwefelsäure. Verfasser hat sich überzeugt, dass die concentrirte Schwefelsäure für die Zerkleinerung von Wolle, Horn, Leder etc. mit Zuhülfenahme von Wärme bei quantitativen Bestimmungen Vortreffliches leistet. Ueberschüssige Schwefelsäure wird durch Natronkalk leicht in Gyps übergeführt, wodurch die Masse vollkommen trocken wird. So einfach die Operation an und für sich ist, so erlangt sie dadurch eine weitergehende Bedeutung für die Untersuchung aller stickstoffhaltigen organischen Substanzen überhaupt, weil die Analysen, nach obiger Vorbereitung ausgeführt, gewöhnlich höhere Zahlen für Stickstoff lieferten, was besonders für die Eiweisskörper von grösster Wichtigkeit ist. — Ebenso haben verschiedene Analysen der Eiweisskörper mit Xanthogenat und Natronkalk ausgeführt bedeutend höhere Zahlen ergeben. Mit dem genaueren Studium dieser letzterwähnten Thatsache ist der Verfasser noch beschäftigt.

Ueber die organische Elementaranalyse auf nassem Wege haben J. A. Wanklyn und W. C. Cooper**) Versuche angestellt. Die Verfasser haben organische Körper wie Rohrzucker, Traubenzucker,

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft z. Berlin **11**, 1558.
) Chem. News **38, 133.

Glycerin, Benzoësäure, Milchsäure, Essigsäure und Alkohol vermittelst übermangansauren Kalis in alkalischer Lösung oxydirt und die entstehende Oxalsäure als oxalsauren Kalk gewogen. Die Versuche haben noch keinen Abschluss erreicht, insbesondere noch nicht zur Aufstellung einer bestimmten analytischen Methode geführt, und muss ich deshalb auf die Originalarbeit verweisen.

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Zur Alkoholbestimmung. Das von Fleury*) zur approximativen Bestimmung des Alkohols im Wein etc. vorgeschlagene Verfahren besteht darin, dass man die zu untersuchende Flüssigkeit mit einer Mischung von 4 Vol. Amylalkohol und 1 Vol. gewaschenem Aether ausschüttelt und aus der eingetretenen Volumverminderung auf den Alkoholgehalt schliesst. Die Methode soll nach Fleury an Genauigkeit einbüssen, sobald der Weingeistgehalt über 42 % steigt. In diesem Falle verdünnt man die Flüssigkeit vor dem Ausschütteln auf das Doppelte oder Dreifache mit Wasser und multiplicirt das sich ergebende Resultat mit 2 resp. 3. Selbstverständlich sind Bestimmungen mit dieser Methode nur möglich auf Grund einer eigens zu diesem Zweck construirten Tabelle, welche die Beziehung der Volumverminderung zum betreffenden Alkoholgehalt angibt.

Zur Erkennung und Bestimmung kleiner Quantitäten von Alkohol bedient sich J. C. Thresh**) folgender Methode:

Von 100 *cc* der zu untersuchenden Flüssigkeit werden, unter Zusatz von 2 *cc* einer gesättigten Lösung von doppeltchromsaurem Kali, 8 *cc* verdünnter Schwefelsäure (1 : 1) und einiger Stückchen Bimsstein, 20 *cc* langsam abdestillirt. Das Destillat wird mit 3 *cc* conc. Natronlauge einige Secunden gekocht und dann Erkalten lassen.

War 0,1 % Alkohol in der zu untersuchenden Flüssigkeit, so erhält man auf diese Weise eine gelbe Flüssigkeit, in welcher sich Aldehydharz absetzt. Bei Gegenwart von 0,05 % Alkohol scheidet sich zwar kein Aldehydharz aus, die Flüssigkeit ist aber dunkelgelb gefärbt und opalisirt. Bei 0,01 % ist die gelbe Farbe eben wahrnehmbar.

Um genauere Bestimmungen zu machen bedient man sich folgender Lösung zum Vergleich. 1 Theil reiner Aldehyd wird mit 200 Theilen Wasser verdünnt. Zu dieser Lösung bringt man 30 Theile conc. Na-

*) Archiv d. Pharm. **213**, 176.

) Chem. News **38, 251.

tronlauge und erwärmt einige Zeit. Nach zwei Stunden fügt man 200 Theile warmen Methylalkohol zu und ersetzt das an 500 *cc* Fehlende durch Wasser. Diese Lösung ist alsdann ganz klar, von röthlichgelber Farbe und hält sich, im Dunkeln aufbewahrt, längere Zeit.

Von dieser Lösung mischt man 5 *cc* mit 45 *cc* Wasser und bringt dieselbe in ein geeignetes Glas als Vergleichungsflüssigkeit. Da die verdünnte Lösung nicht lange haltbar ist, macht man sich durch Lösen von doppeltchromsaurem Kali in Wasser eine solche, deren Farbe mit der ersteren vollständig übereinstimmt.

Bei quantitativen Bestimmungen verdünnt man das Destillat mit einer genügenden Menge warmen Holzgeistes bis die Lösung klar ist und füllt mit Wasser bis 50 *cc* auf. Hierauf bestimmt man die Quantität dieser Lösung, welche mit Wasser auf 50 *cc* verdünnt werden muss, um die Farbe der Vergleichungsflüssigkeit zu erhalten und berechnet hieraus den Procentgehalt des in der ursprünglichen Flüssigkeit enthaltenen Alkohols.

Methode einer titrimetrischen Bestimmung des Phenols. Paul Degener *) empfiehlt das Verhalten des Phenols zu Brom zur quantitativen Bestimmung desselben auf maassanalytischem Wege. Auf Zusatz von Bromwasser zu einer Phenollösung, die in gesättigtem Zustande 5 % Phenol enthält, bleibt letztere zunächst klar, da das Tribromphenol in geringem Maasse in Wasser löslich ist. Alsdann erscheint die Flüssigkeit milchig getrübt und lässt schliesslich, bei fortwährendem Agitiren, einen voluminösen, schneeweissen, flockig-käsigen, aus sehr dünnen, verfilzten Nadeln bestehenden Niederschlag fallen, über dem die Flüssigkeit sich sehr klar absetzt. Sobald die nach der Gleichung

$$C_6 H_5 OH + 3 Br_2 = C_6 H_2 Br_3 OH + 3 H Br$$

erforderliche Menge Brom hinzugefügt ist, kann der geringste Ueberschuss davon durch Jodkaliumstärkepapier nachgewiesen werden; man erkennt ihn nach einiger Uebung auch momentan durch die bei einer hellblauen Unterlage besonders hervortretende gelbliche Färbung der klaren Flüssigkeit.

Es genügt, bei einem Phenolgehalt der Flüssigkeit bis zu 5 %, einen Tropfen einer Bromlösung, welche im Liter ca. 40 *g* Brom enthält, überschüssig zuzusetzen, falls die Menge der titrirten Flüssigkeit

*) Journ. f. prakt. Chemie [N. F.] **17**, 390. Siehe auch diese Zeitschrift **15**, 233.

40—50 *cc* nicht übersteigt. Um jene Menge Brom zu lösen, setzt man etwa die Hälfte seines Gewichts Bromkalium hinzu. Den Titer des Bromwassers bestimmt man, der verhältnissmässig leichten Zersetzbarkeit desselben wegen, täglich resp. vor dem jedesmaligen Gebrauche in der Weise, dass man eine bestimmte Anzahl von Cubikcentimetern zu einer Lösung von Jodkalium laufen lässt, und das ausgeschiedene Jod mit unterschwefligsaurem Natron titrirt.

Bezüglich der praktischen Ausführung bemerkt der Verfasser noch Folgendes:

Schon überschüssig zugesetztes Brom kann man mit einer Lösung von chemisch reinem Phenol zurücktitriren. Zu diesem Zweck ist es nothwendig, die Phenollösung, da sie wie die Bromlösung der Veränderung durch Licht, Luft und Wasser unterworfen ist, einestheils vor dem Einflusse jener ersten beiden möglichst zu schützen, dann aber sie thunlichst oft mit Bromwasser auf ihren Gehalt zu prüfen.

Steht chemisch reines Phenol nicht zu Gebote, so ist der Ueberschuss von Brom ebenso sicher mittelst Jodkaliums zu bestimmen. Das ausgeschiedene Jod titrirt man nach Zusatz von etwas Stärkekleister mit unterschwefligsaurem Natron und berechnet daraus das Brom. — Was die Reaction auf Jodkalium-Stärkepapier anlangt, so ist nur eine sofort eintretende deutliche Bläuung der betupften Stelle maassgebend. Eine geringe Färbung verschwindet meist wieder. Man nimmt von der auf ihren Gehalt an Phenol zu prüfenden Flüssigkeit nicht weniger als 10, nicht mehr als höchstens 30 *cc*, falls die Lösungen nicht sehr verdünnt sind. Verbindungen, auf welche Brom ebenfalls einwirkt, wie schweflige Säure etc. sind vorher auf geeignete Weise zu entfernen.

IV. Specielle analytische Methoden.

Von

H. Fresenius und **C. Neubauer.**

1. Auf Lebensmittel, Handel, Industrie, Agricultur und Pharmacie bezügliche.

Von

H. Fresenius.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes der Milch hat H. Geissler*) einen Apparat construirt und sich denselben patentiren lassen.

*) Deutsche Patentschrift Nr. 1217.

Der Apparat hat den Zweck, den Wassergehalt der Milch sehr schnell und sicher durch Destillation zu bestimmen und ist, wie Fig. 8 und 9 auf Taf. VI zeigen, aus folgenden Theilen zusammengesetzt.

1. Aus dem cylindrischen Glasgefäss A, welches durch die angeschmolzene Röhre a mit der ihrer ganzen Länge nach in gleiche Volumtheile eingetheilten Röhre B in Verbindung steht. In diese Röhre B ist oben bei b ein Glashahn c luftdicht eingeschliffen. In den Hals des Glasgefässes A ist bei d die ebenfalls mit einem Glashahn h und mit einer Volumtheilung wie B versehene Röhre E luftdicht eingeschliffen. Die Volumtheilung beider Röhren ist gleich, nur sind die Zahlen in umgekehrter Reihenfolge daran geschrieben. Bei B liegt der Nullpunkt unten und die Zählung geht von unten nach oben; bei E ist der Nullpunkt oben und die Zählung geht von oben nach unten. Röhre B dient als Vorlage zur Aufnahme des aus A überdestillirten Wassers, E zur Aufnahme der zu untersuchenden Milch.

2. Aus einem Kochkesselchen von Messing M, in dessen Mitte ein mehrfach durchlöcherter Messingcylinder G eingelöthet ist. In letzteren wird behufs Vornahme der Operation das cylindrische Gefäss A, nachdem die Röhre E aufgesteckt, eingesetzt. Das Kesselchen dient dazu, um Wasser zum Kochen zu bringen und wird zu diesem Zweck durch eine untergestellte Weingeistlampe erhitzt. Alle diese Theile werden von dem Messingstativ F getragen.

3. Ein zur Aufnahme des Kühlwassers für die Röhre B bestimmter Cylinder H vervollständigt den Apparat.

Vor Beginn der Untersuchung sieht man zuerst auf luftdichten Schluss der Hähne und der Schliffe bei b und d. Die Stopfen der Hähne, sowie die einzufügenden Schliffstücke werden mit einer durch Zusammenschmelzen von reinem weissem Wachs mit einem reinen Oele bereiteten Mischung bestrichen, in ihre Stellen eingesetzt und mehrmals rund gedreht, bis sie auf ihrer ganzen Fläche durchsichtig sind. Bevor man sie aufsteckt, gibt man in das Gefäss A und die Röhre B je einige Tropfen Wasser. Ist der Apparat dann zusammengestellt, so füllt man die zu untersuchende Milch in die getheilte Röhre E bis zum Nullpunkte ein. Durch eine kleine Glaspipette ist das Niveau der Milch bei 0 leicht zu reguliren.

Das Kesselchen M füllt man etwa $^1/_3$ voll Wasser und bringt dieses durch eine mässig starke Weingeistflamme zum Sieden, wodurch sich die geringe Wassermenge in A in Dampf verwandelt. Erhitzt man nun

auch vorsichtig die Röhre B (welche bisher noch nicht in den Kühlcylinder eingesetzt werden durfte) mit der Weingeistlampe, so muss auch das hier befindliche Wasser verdampfen. Diese Operation bezweckt, aus dem Apparate, d. h. aus A und B die Luft auszutreiben. Natürlich muss während des Erhitzens der Hahn c geöffnet bleiben. Die Röhre B wird nur so stark erhitzt, dass das Wasser darin eben zum Verdampfen gelangt, und man thut wohl, die Röhre nicht allein an ihrem unteren Ende, wo das Wasser sitzt, zu erwärmen, sondern auch von allen Seiten gleichmässig durch Vorbeiführen der Weingeistlampe, um dadurch ihr Zerspringen möglichst zu vermeiden. Sobald die Verdampfung des Wassers erfolgt, entfernt man die Lampe und saugt so stark als möglich an der oberhalb des Hahnes c befindlichen Spitze i, wodurch die Luft aus dem Apparat entfernt wird. Man saugt die Spitze i an die Zunge oder Lippe fest und schliesst den Hahn c. Den so vorgerichteten Apparat benutzt man zur Destillation der Milch und verfährt dabei wie folgt:

Man setzt, am besten durch Aufheben des ganzen Apparates, die Röhre B in den Kühlcylinder H. Zunächst wird sich der in dem Apparat befindliche Wasserdampf in B wieder condensiren und am Boden dieser Röhre ansammeln. Wenn sich nichts mehr sammelt, wird der Stand des Wassers an der Scala der Röhre abgelesen und besonders bemerkt. Inzwischen bleibt das Wasser im Kesselchen M fortwährend im Kochen. Nunmehr lässt man durch langsames und sehr vorsichtiges Drehen des Hahnes h Milch in ganz kleinen Mengen von höchstens 5 Theilen der Scala aus Röhre E in A abfliessen, wo sie sofort zum Verdunsten kommt, indem alles Wasser als Dampf in die Röhre B übertritt und sich dort verdichtet, während die festen Theile der Milch in A zurückbleiben. Dieses Ablassen der Milch aus E in A wird in Zwischenräumen wiederholt, bis ein beliebiges Quantum zur Destillation gelangt ist. Man wird wohl am bequemsten 100 Theile dazu nehmen, weil man die gefundene Wassermenge sogleich in Procenten ausdrücken kann. Ist die gewünschte Quantität Milch in A eingelaufen, so wartet man einige Minuten, bis kein Wasser mehr überdestillirt, bis also das Niveau an der Scala der Röhre B sich nicht mehr verändert. Die Arbeit ist hiermit beendet; das angezeigte Wasserquantum, abzüglich der schon vorher bemerkten, unten in B gesammelten Wassermenge, ist das in der zur Destillation genommenen Menge Milch enthalten gewesene Wasser. Hatte man z. B. vor Zulassung der Milch (also nach Austreibung der

Luft) unten an der Scala von B fünf Theile Wasser, nach successiver Destillation von 100 Theilen Milch 95 Theile Wasser notirt, so sind 90 Theile Wasser aus der Milch abdestillirt. Diese enthält also 90% Wasser und 10% feste Stoffe. Zum Schlusse seien noch einige Bemerkungen und Vorsichtsmaassregeln angegeben.

Es würde bei der Condensation des Wasserdampfes, der zur Austreibung der Luft aus dem Apparate gedient hat, dieser Dampf sich auf der ganzen Länge der Röhre B condensiren und ansetzen, so dass unten der Stand nicht genau, sondern zu gering würde. Zur Vermeidung dieses Fehlers steckt man die Röhre B zu Anfang nur etwa zur Hälfte ins Wasser und erwärmt die obere Hälfte einige Male mit der Weingeistlampe, wodurch die dort gebildeten Wassertröpfchen wieder zu Dampf werden und sich im unteren Theile der Röhre condensiren. Es ist sehr wesentlich, dass der Apparat möglichst luftleer sei. Da aber nicht Jedermann die Luft hinreichend aussaugen kann, so ist noch eine kleine Vorrichtung beigegeben, welche diesen Zweck erfüllt. Sie besteht aus einer kleinen Glaskugel k mit Röhre, welche auf die oberste Spitze der Hahnröhre c bei i aufgeschliffen ist und durch einen Korkstopfen geht, woselbst sie angefasst wird. Um dieselbe zu gebrauchen, nimmt man die Hahnröhre, indem man zugleich den Hahn c schliesst, von B, dann auch bei i von der Kugel K weg und gibt in K eine kleine Menge Wasser, welches vermittelst der Lampe zum Verdampfen gebracht wird. Während der Dampt ausströmt, steckt man die Spitze der Hahnröhre bei i in die Kugelröhre und kühlt die Kugel in einem Gefässe mit Wasser ab. Dann setzt man das Ganze auf B und erwärmt diese Röhre wie vorhin beschrieben. Oeffnet man jetzt den Hahn c, so wirkt die luftleere Kugel als Sauger und nimmt die Luft aus dem Apparat auf. Der Hahn c wird sogleich wieder geschlossen. Der beigegebene Trichter wird in den Kühlcylinder gestellt und dient zur öfteren Erneuerung des Kühlwassers, während das erwärmte Wasser oben durch den Tubus des Cylinders abläuft.

Lactoskop. Eine quantitative Prüfung der Milch auf Fettgehalt strebt Feser*) auf rein optischem Wege**) durch sein Lactoskop an. Dasselbe ist in Fig. 6 auf Taf. VI abgebildet und besteht aus einem hohlen Glascylinder A mit 2 Scalen, von denen eine die Cubikcenti-

*) Pharm. Centralhalle **19**, 21.

) Vergl. hierzu diese Zeitschrift **2, 103, 446, 447; **6**, 246; **7**, 512; **16**, 358; **17**, 240.

meter, die andere den Fettgehalt in Procenten angibt. Im unteren Theile des Cylinders befindet sich ein cylindrischer Körper aus Milchglas x, durch schwarze Striche graduirt. Zum Gebrauch füllt man die 4 *cc* fassende Pipette B (Fig. 7 auf Taf. VI) bis zur Marke mit der zu untersuchenden Milch und lässt diese durch Ausblasen der Pipette in den Cylinder auslaufen. Hierauf wird unter Umschütteln in kleinen Portionen Wasser zur Milch gegossen, bis die schwarzen Striche auf dem Milchglaskörper dem Auge so weit sichtbar werden, dass sie abgezählt werden können. An der Cubikcentimeter-Scala ist sodann die zur Beendigung der Prüfung erforderlich gewesene Menge Wasser, und an der Procent-Scala der entsprechende Gehalt an Fett abzulesen. Der geringste Gehalt der normalen Kuhmilch beträgt 2,5 %, der höchste 5 % Fett.*)

Ueber die Nachweisung fremder Farbstoffe im Wein**) ist eine ganze Reihe von Arbeiten erschienen. M. Fordos***) empfiehlt als leichteste und sicherste Methode zum Nachweis des Fuchsins im Wein die folgende. Man schüttelt 10 *cc* des Weines mit 20 Tropfen Ammoniakflüssigkeit in einem Reagensglase, fügt dann 10 *cc* Chloroform hinzu und wendet das verschlossene Reagensglas ohne zu schütteln einige Male um. Hierauf trennt man das Chloroform mittelst eines Scheidetrichters von der überstehenden Flüssigkeit und verdunstet es auf dem Sandbade über einem kleinen Stück weissen Seidenstoffs in einer Porzellanschale. In dem Maasse, wie das Chloroform verdunstet, gibt sich etwa vorhandenes Fuchsin durch Rosafärbung der Seide zu erkennen. Gegen das Ende der Operation fügt man etwas Wasser zu und erhitzt weiter. Zum Beweise, dass eine erhaltene Färbung von Fuchsin herrührt, genügt es, die gefärbte Seide mit etwas Ammoniakflüssigkeit zu behandeln; die Farbe muss sogleich verschwinden, und wieder zum Vorschein kommen, wenn man durch Erhitzen das Ammoniak verjagt. Nach Angabe des Verfassers lässt sich auf diese Weise noch $^1/_{10}$ *mg* Fuchsin im Liter nachweisen. Yvon†) schüttelt zu demselben Zwecke 30 *cc* des verdächtigen Weines mit 1—2 *g* Thierkohle, filtrirt durch Asbest, wäscht die rückständige Kohle mit Wasser und übergiesst dieselbe sodann mit

---

*) Das patentirte Feser'sche Lactoskop ist von Johannes Greiner in München, Neuhauserstrasse 49, zu beziehen.

) Vergl. diese Zeitschrift **3, 229, 230; **6**, 182; **9**, 121; **10**, 234, 360, 367; **11**, 176; **13**, 464; **14**, 99, 212; **15**, 107, 479, 485; **17**, 108, 110, 111, 387.

***) Bull. de la soc. chim. de Paris **26**, 487.

†) Rép. de Pharm. **176**, 223 und Archiv der Pharmacie 1877, S. 272.

Spiritus. Letzterer wird bei Anwesenheit von Fuchsin sofort roth gefärbt ablaufen. Die natürlichen Weinfarbstoffe werden durch Spiritus der Kohle nicht wieder entzogen.

E. Bouilhon*) bedient sich zur Nachweisung kleiner Mengen von Fuchsin im Wein des folgenden Verfahrens. 500 *cc* Wein werden in einer Schale bis auf etwa 125 *cc* eingedampft, dann entfernt man die Schale vom Feuer, setzt 20 *g* krystallisirtes Barythydrat zu, mischt innig, um die Reaction zu beschleunigen, lässt erkalten, filtrirt und wäscht den Niederschlag mit etwas Wasser, so dass das Filtrat gerade 125 *cc* beträgt. Man muss sich durch Zusatz einiger Barytkrystalle zum Filtrate überzeugen, ob die Fällung der Farbstoffe eine vollständige war, anderenfalls aber die Behandlung mit Baryt wiederholen. Das Filtrat bringt man hierauf mit 50—60 *cc* Aether in einen Kolben von 250 *cc* Inhalt, schüttelt heftig, lässt die Flüssigkeit sich scheiden, trennt die ätherische Lösung in bekannter Weise, bringt sie in eine Porzellanschale, setzt einen Tropfen Essigsäure und 3—4 Tropfen destillirtes Wasser zu, mischt und taucht ein Flöckchen feiner, weisser Seidenfäden ein. Wenn die Fuchsinmenge im Weine nicht allzu gering war, sieht man sogleich auf Zusatz der Essigsäure die Rosafärbung des Fuchsins auftreten. Geschieht dies nicht, so lässt man den Aether vollständig verdunsten und erwärmt die zurückbleibende geringe Wassermenge vorsichtig, wodurch man die Fixirung auf der Seidenfaser erleichtert. Nach den Angaben des Verfassers kann man nach dieser Methode noch ein Hundertmilliontel Fuchsin im Weine nachweisen.

M. Ch. Girard**) dehnt seine Untersuchung weiter aus, so dass nicht allein Fuchsin, sondern auch einige andere Anilinfarbstoffe im Wein erkannt werden können. Zur Ausführung werden 150 *cc* Wein mit Barytwasser oder Aetzalkali deutlich alkalisch gemacht, und sodann mit 25—30 *cc* Essigäther oder Amylalkohol ausgeschüttelt. Die filtrirte ätherische oder amylalkoholische Lösung wird schnell über einem Woll- oder Seidenfaden verdampft. Ist auf der Wolle oder Seide eine rothe Färbung entstanden, so befeuchtet man mit einigen Tropfen concentrirter Salzsäure. Hierbei entfärbt sich Rosanilin, und gibt eine Nüance wie welke Blätter; Wasser im Ueberschuss ruft die Färbung wieder hervor. Safranin geht unter denselben Umständen in violett, blau und schliesslich in klares Grün über. Fügt man nach und nach kleine

*) Pharm. Zeitschr. f. Russland **16**, 80.

) Bull. de la soc. chim. de Paris **26, 520.

Portionen Wasser zu, so gehen diese Farbenübergänge in umgekehrtem Sinne von statten; eine grosse Menge Wasser regenerirt die ursprüngliche Färbung.

Da Safranin und einige andere Theerfarbstoffe sich auf Wolle nicht so gut ausfärben, so wendet man am besten Wolle und Seide gleichzeitig an.

Die in Wasser löslichen violetten Anilinfarbstoffe geben mit Salzsäure eine blaugrünliche, nachher gelbe Färbung; Wasser im Ueberschuss gibt eine violette Lösung.

Mauveanilin bringt mit Salzsäure eine zunächst indigblaue, alsdann gelbe Färbung hervor, die schliesslich, wie beim Rosanilin die Farbe welker Blätter annimmt; Wasser im Ueberschuss verändert die Lösung in rothviolett.

Chrysotoluidin entfärbt sich nur sehr wenig durch Salzsäure; um es zu charakterisiren lässt man die Lösung mit etwas Zinkpulver kochen. Die Basen geben farblose Leukoderivate, während die Färbung des Chrysotoluidins durch die Einwirkung der Luft wiedererscheint.

Anilinbraun fixirt sich auf dem Gewebe mit rothgelber Farbe. In Berührung mit Luft oder mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure geht diese Nüance in tief braunroth über. Die etwas concentrirte essigsaure Lösung färbt gleichmässig braunroth; in verdünnter Lösung ist der erhaltene Ton gelbbraun.

Um endlich Rosanilin und die ähnlichen Farbstoffe von Cochenille zu unterscheiden, genügt es, das gefärbte Gewebe mit einigen Tropfen Natriumhydrosulfitlösung zu behandeln. Die Rosanilinsalze werden vollständig entfärbt, während die rosenrothe Färbung der Cochenille nur sehr langsam zerstört wird.

Guyot und Bidaux*) entdecken Rosolsäure neben Fuchsin im Weine, indem sie ihn mit Ammoniak alkalisch machen und mit Aether ausschütteln. Fuchsin geht in die ätherische Lösung und kann an der Rothfärbung derselben mit Essigsäure erkannt werden. Rosolsäure bleibt in der wässrigen Flüssigkeit. Dieselbe wird auf dem Wasserbade von Ammoniak befreit. Ist Rosolsäure zugegen, so gibt sie beim Ansäuren mit Essigsäure die charakteristische Gelbfärbung, welche sich auf Zusatz von Ammoniak wieder in rosa verwandelt.

Einen systematischen Gang zur Ermittelung der hauptsächlich zum

*) Compt. rend. **83**, 982; Chem. Centralbl. [3 F.] **8**, 71 u. Pharm. Centralhalle **18**, 114.

Färben des Weines angewendeten Farbstoffe hat G. Chancel*) angegeben. 10 *cc* Wein werden mit 3 *cc* eines $^1/_{20}$ enthaltenden Bleiessigs (jedenfalls mit einem Ueberschusse des letzteren) erwärmt, filtrirt und der Niederschlag mit warmem Wasser gewaschen. Ist das Filtrat gegefärbt, so enthält es Fuchsin, welches durch Schütteln mit Amylalkohol erkannt werden kann; äusserst geringe Mengen von Fuchsin können sich jedoch auch im Niederschlage befinden.

Den Niederschlag behandelt man auf dem Filter mit einer 2 procentigen Lösung von kohlensaurem Kali, indem man sie mehrmals zurückgiesst. Dadurch wird das etwa mit niedergerissene Fuchsin, sowie das Cochenilleroth und der Indigo aufgenommen, während Campecheroth und Alkannaroth im Niederschlag verbleiben. War der Wein nicht künstlich geröthet, so sieht die alkalische Flüssigkeit gelb oder schwach grünlichgelb aus.

Cochenille. Die alkalische Flüssigkeit wird durch Ansäuern mit Essigsäure und Schütteln mit Amylalkohol von dem etwa in derselben enthaltenen Fuchsin befreit; das carminsaure und indigschwefelsaure Kali werden hierbei nicht zersetzt und sind unlöslich in Amylalkohol. Man macht nun durch Zusatz von Schwefelsäure die beiden genannten farbigen Säuren frei, und schüttelt mit Amylalkohol, der nur die Carminsäure aufnimmt. War der Wein reich an Cochenilleroth, so sieht die alkoholische Lösung schon an und für sich roth aus; anderenfalls nimmt man den Spectralapparat zu Hülfe.

Indigo. Die in Amylalkohol unlösliche Indigschwefelsäure bleibt in der wässrigen Flüssigkeitsschicht und ertheilt dieser eine blaue Farbe.

Schüttelt man den Campecheroth und Alkannaroth enthaltenden Bleiniederschlag mit Schwefelkaliumlösung, so löst diese den Farbstoff des Campecheholzes und des Weines auf; ersterer kann auch direct im Weine durch folgende Reaction nachgewiesen werden. Erhitzt man einige Cubikcentimeter mit ein wenig kohlensaurem Kali, und setzt 1—2 Tropfen Kalkwasser hinzu, so wird das Filtrat bei reinem Wein grünlichgelb, bei Anwesenheit von Campecheroth schön roth gefärbt sein.

Dem nunmehr in Schwefelblei verwandelten Bleiniederschlage lässt sich Alkannaroth mittelst Weingeistes entziehen, welcher dadurch eine rothe Farbe annimmt.

Eine ganz eigenthümliche Untersuchungsmethode benutzt A. Dupré**)

*) Compt. rend. **84**, 348.

**) The Analyst, 1877, S. 186.

zur Entdeckung fremder Farbstoffe im Wein. Verfasser schneidet eine aus 5 *g* Gelatine und 100 *cc* heissem Wasser bereitete und erstarrte Leimgallerte in Würfel von ca. $^3/_4$ engl. Zoll (ca. 18 *mm*) Seitenlänge und lässt diese 24—48 Stunden in dem zu untersuchenden Wein liegen. Die Würfel werden dann herausgenommen, etwas gewaschen, und aus der Mitte derselben, parallel mit der einen Seite, eine Scheibe geschnitten. Diese Schnitte werden auf einer Glasplatte oder auf weissem Papier auf ihre Färbung untersucht. Ist der Wein rein, so werden fast nur die Grenzen des Schnitts auf nicht mehr als $^1/_{16}$—$^1/_8$ engl. Zoll (1,5—3 *mm*) in die Gallerte hinein gefärbt sein, während fremde Farben meist mehr oder minder tief in die Gallerte eindringen und dort sich häufig in der ihnen eigenthümlichen Farbennüance zeigen.

Farbstoffe, welche langsam in die Gallerte eindringen, sind nach Dupré der Farbstoff des reinen Weines und der der Ratanhiawurzel. Schnell dringen dagegen ein: Rosanilin, die Farbstoffe von Cochenille, Campecheholz, Fernambuk, Indigo, Lackmus, Rothkohl, rothen Rüben, Malva silvestris, Althaea officinalis.

Ein Mittel, um ohne jeden chemischen Apparat Fuchsin im Wein zu erkennen, hat M. A. Baudrimont*) angegeben. Breitet man nämlich einen Tropfen Wein auf der Hand etwas aus, und lässt einige Augenblicke einwirken, so nimmt die Haut eine lebhaft rothe Färbung an, welche durch Waschen mit Wasser nicht entfernt wird, während reiner Weinfarbstoff sich so leicht entfernen lässt.

Die Lage der sehr intensiven und charakteristischen Absorptionsstreifen im Spectrum von Fuchsinlösungen ist von Leo Liebermann**) zwischen 130 und 138 (wenn die Natronlinie auf 120 eingestellt ist), also zwischen D und E, näher zu E, zwischen Gelb und Grün gefunden worden. Der Verfasser hat Fuchsin in weissen und rothen Weinen gelöst und gefunden, dass derselbe noch bei einer Verdünnung von 1 : 500000 nachgewiesen werden kann.

V. Griessmayer hat »Studien über den Weinfarbstoff und über Weinfärbung« ***) veröffentlicht, und A. Hilger †) das Verhalten der Farbstoffe des ächten Rothweins, der Malven, Heidelbeeren, Kermesbeeren und des Fuchsins studirt. Beide Arbeiten er-

*) Compt. rend. **84,** 1248.

**) Berichte der Kaiserl. Academie der Wissenschaften in Wien 1878, S. 43.

***) Dingler's polyt. Journ. **223,** 531.

†) Archiv d. Pharm. [3. Reihe] **9,** 481.

lauben nicht wohl einen Auszug und kann an dieser Stelle daher ı auf dieselben verwiesen werden. Dasselbe gilt von der spectroskopisc Erkennung des Saftes der rothen Rübe und des Klatschmohnfarbsto im Wein, welche sehr eingehend von F. v. Lepel*) bearbeitet wor ist, sowie von einer ausführlichen Abhandlung Hermann W. Vogel's »Untersuchungen über Weinfälschungen«.

Ueber die Aufschliessung des Chromeisensteines hat J. Fels* Untersuchungen angestellt, welche namentlich eine vergleichende P fung der hauptsächlichsten älteren und der in neuerer Zeit vorgesc genen Aufschliessungsmethoden zum Zwecke hatten, um festzustellen und in wie weit ein Fortschritt der in letzter Zeit aufgetauchten V schläge gegenüber den älteren Methoden zugestanden werden muss.

Die einzelnen Analysen wurden unter möglichst gleichen Umst den ausgeführt. †) Bei Beurtheilung der verschiedenen Methoden st sich der Verfasser auf den Standpunkt der Praxis, so dass er die] thode als die geeignetste erklärt, welche bei grösster Einfachh Schnelligkeit und Sicherheit der Aufschliessoperation die Bestimm auf maassanalytischem Wege zulässt und dabei in allen Fällen zu lässige Resultate gibt.

Es wurden im Ganzen 9 Methoden der Prüfung unterworfen.

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **11**, 1552.

) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **9, 1906.

***) Dingler's pol. Journ. **224**, 86.

†) Der verwendete Chromeisenstein stammte aus den Werken der Fi Ernest Hofmann in Alt-Orsova (Banat) und hatte folgende Zusamm setzung:

Chromoxyd	45,20	Proc.
Eisenoxydul	23,80	„
Thonerde	13,97	„
Magnesia	10,13	„
Kieselsäure	6,42	„
	99,52	Proc.

Zu allen Versuchen wurden gleiche Mengen (0,5 *g*) dieses Erzes von gleic Feinheitsgrade angewandt. Die Vornahme der Glüh- und Schmelzoperatio geschah stets zur gleichen Tageszeit, um die Dauer der Aufschliessung nach verschiedenen Methoden richtig mit einander vergleichen zu können, was bei gleichem Gasdrucke möglich ist.

††) Einige ältere Methoden hat der Verfasser — wohl absichtlich — u rücksichtigt gelassen, so die von Rivot (Journ. f. prakt. Chem. **51**, 338), von T. S. Hunt, Ch. O'Neill, F. A. Genth (diese Zeitschrift **1**, 496), von Wolcott Gibbs (diese Zeitschrift **3**, 328).

Bezüglich der einzelnen Versuche verweise ich auf die Originalabhandlung und theile hier nur die vom Verfasser daraus gezogenen Schlüsse mit.

1) Die Methode von P. Hart.*) Man trägt in geschmolzenen Borax ungefähr $^1/_8$ seines Gewichtes von dem fein pulverisirten Erz ein, rührt oft um, lässt den Platintiegel noch $^1/_2$ Stunde in heller Rothgluth, setzt dann so lange trockenes kohlensaures Natron zu, als noch Aufbrausen entsteht, und fügt nun allmählich das Dreifache vom Gewicht des angewandten Erzes von einem Gemisch aus gleichen Theilen Salpeter und Soda hinzu, indem man fleissig mit dem Platindrahte umrührt. Nach einigen Minuten fortgesetzten Schmelzens ist alles Chromoxyd in Chromsäure übergeführt.

Der Verfasser erhielt nach dieser Methode befriedigende Resultate, doch bezeichnet er sie als umständlich und leicht zu Verlusten führend.

2) Die Methode von F. Calvert.**) Das fein gepulverte Erz wird mit seinem 3—4fachen Gewicht Natronkalk gemengt, dem Gemenge dann noch ein Viertel seines Gewichts Natronsalpeter zugesetzt und dasselbe ungefähr 2 Stunden lang geglüht.

Die Schmelze kann nicht in Platingefässen ausgeführt werden, man muss sich vielmehr der Porzellantiegel bedienen.

Wo es sich aber nur um die Chrombestimmung handelt, sind nach Fels die mittelst dieser Methode erhaltenen Resultate zufriedenstellend — um so mehr, da die Aufschliessung ohne Anwendung des Gebläses vollständig vor sich geht.

3) Die Methode von J. Blodget Britton***) ermöglicht nach dem Verfasser eine schnelle und sichere Aufschliessung und verdient daher die grösste Beachtung von Seiten der Analytiker.

4) Die Methode von F. H. Storer†) dagegen kann Fels, selbst wenn sich mittelst derselben eine vollständige Aufschliessung des Erzes erzielen liesse, für technische Zwecke nicht empfehlen, da alles Chrom in Form von salpetersaurem Chromoxyd erhalten wird und daher nicht maassanalytisch sondern nur gewichtsanalytisch bestimmt werden kann.

---

*) Journ. f. prakt. Chem. **67**, 320.

) Dingler's pol. Journ. **125, 466.

***) Diese Zeitschrift **9**, 487. Die Ausführung dieser sowie der folgenden, bereits in dieser Zeitschrift mitgetheilten Methoden muss als bekannt vorausgesetzt und kann deshalb hier nicht wiederholt werden.

†) Diese Zeitschrift **9**, 71 u. 108.

5) Die Methode von Al. Mitscherlich und Francis C. Phillips*) verwirft der Verfasser als zu umständlich.

6) Methode von H. Hager.**) 1 Thl. des Minerals wird mit 3 Thln. Fluornatrium,***) gemengt, in ein Graphittiegelchen eingetragen, mit 12 Thln. gepulverten Kaliumbisulfates bedeckt und erhitzt. Nach 5—6 Minuten, während welcher Zeit die Masse in's Kochen geräth, ist der Schmelzprocess beendet.

Fels fand diese Angaben bei wiederholten Versuchen vollkommen bestätigt. Das Gemenge wird seiner Ansicht nach am besten im Platintiegel sehr vorsichtig erwärmt und in dem Maasse, als das Aufschäumen der schmelzenden Masse aufhört, die Hitze gesteigert. Die Schmelze fliesst nach 5—6 Minuten ruhig und wird nach weiteren 5 Minuten zäh, was der Verfasser für das Endzeichen der stattfindenden Reactionen hält. Die grüne Masse, welche nun alles Chrom in Form von Chromfluorid enthält, würde sich seiner Ansicht nach nur zu einer umständlichen Bestimmung des Chromoxydes eignen, er zieht es daher vor die Umwandlung des Fluorides in die Sauerstoffverbindung durch eine zweite, nur kurze Zeit erfordernde Schmelzung vorzunehmen. Man lässt die Masse abkühlen, gibt nun allmählich chlorsaures Kali zu und erhitzt neuerdings. Nach wenigen Minuten hat man eine gelbe Schmelze, in der sich alles Chrom als Chromsäure vorfindet und maassanalytisch leicht bestimmen lässt.

7) Methode von W. Dittmar.†) Nach den Beobachtungen von Fels erfolgt bei der Hitze eines Bunsen'schen Dreibrenners keine genügende Aufschliessung, wohl aber vor dem Gasgebläse.††) Die Dittmar'sche Methode hält der Verfasser ebenso wie die Britton'sche für besonders empfehlenswerth.

8) Nach der Methode von R. Kayser†††) wird, den Erfahrungen des Verfassers zu Folge, eine vollständige Aufschliessung erzielt.

9) Auch mittelst der Methode von J. Clouet §) lässt sich eine

*) Diese Zeitschrift **12**, 189.

**) H. Hager, Untersuchungen Bd. 1 p. 163.

***) P. C. Dubois bedient sich des Fluorkaliums, von dem er 4—5 Thle. auf 1 Thl. Erz nimmt. Vergl. diese Zeitschrift **3**, 401.

†) Diese Zeitschrift **18**, 126.

††) Bei Anwendung von 0,5 *g* Erz genügte ein 20 Minuten langes Erhitzen über dem Gebläse zur vollständigen Aufschliessung.

†††) Diese Zeitschrift **15**, 187.

§) Diese Zeitschrift **17**, 249.

vollständige Aufschliessung erreichen, doch ist die Operation langwierig und unangenehm.

Nach Erwägung aller Vortheile und Schattenseiten der 9 von ihm geprüften Methoden spricht sich Fels dahin aus, dass die Angaben von Clavert, J. B. Britton und W. Dittmar für die Zwecke des Fabrikchemikers die beachtenswerthesten seien und manche der hin und wieder aufgetauchten neuen Methoden keine wirklichen Verbesserungen der bereits bekannten Verfahrungsweisen enthielten.

Zur Werthbestimmung des gebrannten Kalkes. In einer grösseren Arbeit über den Kalk und seine Verwendung zur Mörtelbereitung hat Joh. Stingl*) festzustellen gesucht, worauf das sogenannte «Gedeihen» des Kalkes beruht. Ein Kalk «gedeiht» bekanntlich um so besser (vergrössert sein Volum beim Löschen um so mehr), je fetter er ist, d. h. je weniger fremde Bestandtheile er enthält.

Den Grund für die erfolgende Volumvergrösserung findet der Verfasser darin, dass das Kalkhydrat unter gewissen Umständen, namentlich im Moment des Entstehens, die Eigenschaft besitzt grössere Mengen Wasser der Art aufzunehmen und festzuhalten, dass hierdurch eine breiartige Masse entsteht, wobei keine deutliche Trennung des flüssigen Wassers vom festen Kalkhydrat zu unterscheiden ist, ohne dass eine chemische Verbindung zwischen beiden nach bestimmten Gewichtsverhältnissen erfolgte.

Verfasser räth daher, um bestimmte Zahlenausdrücke für die Werthschätzung des gebrannten Kalkes zu erhalten, zu ermitteln:

1) Die Gewichtsmenge Wasser, welche ein abgewogenes Quantum gebrannten Kalkes (dessen Dichte rund zu 2,3 angenommen werden darf) aufzunehmen vermag, um Kalkbrei von solcher Consistenz zu bilden, dass ein Glasstab aufrecht darin stehen bleibt,

2) die Dichte dieses Kalkbreies.

Mittelst dieser Daten kann man leicht berechnen, wie gross die Volumvermehrung resp. Wasseraufnahmefähigkeit des Kalkes ist.

Für die Ausführung der genannten Bestimmungen empfiehlt Verfasser ein für technische Zwecke wohl genügendes Verfahren, welches den Vorzug hat, dass es schon von einem intelligenten Arbeiter ausgeführt werden kann.

*) Oesterr. Gewerkszeitung 1878 Nr. 1 und 2 und Zeitschr. f. d. gesammte Thonwaarenindustrie 3, 86.

50 *g* des zu untersuchenden Kalkes werden in einem 750 *cc* fassenden Becherglase allmählich mit Wasser versetzt, bis ein Kalkbrei von solcher Consistenz entstanden ist, dass ein Glasstab noch aufrecht darin zu stehen vermag. Durch vorheriges und nachheriges Wägen des Becherglases wird die aufgenommene Wassermenge ermittelt.

Zur Dichtebestimmung wird auf den Rand eines Becherglases von 750 *cc* Inhalt ein Kreuz aus Holzstäbchen gelegt, an dem ein circa 50 *mm* langer Draht der Art befestigt ist, dass die Spitze desselben senkrecht nach abwärts steht; derselbe dient als Marke. Man wägt das Becherglas sammt Kreuz und Glasstab (das Gewicht sei a) füllt hierauf das Glas so weit mit Wasser, dass dieses eben die Drahtspitze berührt und wägt wieder. Ist dies Gewicht b, so ist $b - a = w$ das Gewicht eines bestimmten Volumens Wasser. Man entleert nun das Becherglas, trocknet es sorgfältig und füllt mit Hülfe eines Glasstabes den Kalkbrei vorsichtig in das Becherglas, wobei darauf zu achten ist. dass keine Luft eingeschlossen und die Oberfläche eine horizontale wird, was man durch leises Aufstossen des Glases auf eine weiche Unterlage erreicht. Wenn die Oberfläche die Drahtspitze berührt, wägt man wieder. Ist dies Gewicht c, so ist $c - a = k$ das Gewicht des Kalkbreies, welcher dasselbe Volum einnimmt wie das Wasser. Die Dichte des Kalkbreies ist also $\frac{k}{w} = d$. Das Gesammtgewicht, welches 50 *g* des gebrannten Kalkes und das zur Bildung des Kalkbreies nothwendige Wasser besitzen, hat man bereits ermittelt, es sei P. Es ist dann $\frac{P}{d} = V$ das Volumen des Kalkbreies, welches von 50 *g* des betreffenden gebrannten Kalkes geliefert wird.

Bestimmung der Proteïnstoffe in Futtermitteln. Die bisher angewandte Bestimmungsart der Proteïnstoffe in den landwirthschaftlichen Producten, welche darin besteht, dass man die gefundenen Stickstoffprocente mit 6,25 multiplicirt, genügt unseren gegenwärtigen Anschauungen nicht mehr. Heutzutage kann man nicht mehr annehmen, dass sich der gesammte Stickstoff, welcher in diesen Stoffen vorkommt, im Proteïn selbst befindet. Es ist bekannt, dass sich in den Wurzeln, in den weichen Trieben, zuweilen in den Blättern und noch öfter in den nicht grünen Theilen der Pflanzen beträchtliche Quantitäten von Amiden und Alkaloiden (Asparagin, Betain, Leucin, Glutamin), von Ammoniaksalzen und Nitraten befinden, welche einen grösseren Gehalt an Stick-

stoff besitzen, als die Proteïnstoffe, und mit denselben in Betreff der Nährfähigkeit für die Thiere nichts gemein haben.

Für die Bestimmung der Proteïnsubstanz in den Wurzeln der Runkelrüben (Beta vulgaris), in welchen, wie Schulze und Urich*) bewiesen, blos $^1/_5$ oder höchstens $^2/_5$ des Gesammtstickstoffes als Proteïn vorkommt, schlägt Church**) vor, die Masse mit Phenol zu behandeln, welches die Albuminate niederschlägt, hierauf mit Wasser zu waschen, um die Stickstoffverbindungen, welche nicht Proteïnsubstanzen sind, zu entfernen; in der gewaschenen Masse den Stickstoff zu bestimmen und aus diesem die Menge der Proteïnsubstanz zu berechnen.

Zur Trennung der Proteïnsubstanzen in den Futtermitteln von dem Stickstoff, welcher von Substanzen herrührt, die nicht zur Proteïngruppe gehören, empfiehlt Fausto Sestini***) ein anderes Verfahren. Die zu untersuchenden Stoffe werden fein zerschnitten und dann beinahe eine Stunde lang in Wasser gekocht, wodurch sämmtliche gerinnbaren Bestandtheile bei einer Temperatur von 100° C. unlöslich gemacht werden. Nach der ersten halben Stunde des Siedens werden einige Tropfen concentrirter Milchsäure-Lösung in der Weise zugesetzt, dass sich eine sehr starke Reaction auf Lackmuspapier zeigt. In die noch heisse Masse wird nun eine Lösung von Bleizucker gegossen, bis sich ein Niederschlag bildet. Durch dieses Verfahren werden ausser den Proteïnstoffen, welche schon früher in unlöslichem Zustande vorhanden waren, auch die löslichen gefällt, welche in der Hitze von der Milchsäure und dem Bleizucker niedergeschlagen werden. Indem man hierauf filtrirt, erhält man sämmtliche Proteïnsubstanzen vereinigt, während sich im Filtrat die anderen stickstoffhaltigen Stoffe befinden. Beide werden wie gewöhnlich bestimmt und zur Controle auch noch der Gesammtstickstoff des Futtermittels.

Der Verfasser hat sich der beschriebenen Methode bei der Untersuchung der Süssholz-Wurzel und der Blätter des Maulbeerbaumes bedient und hat daneben vergleichsweise das Verfahren von Church

---

*) Landw. Vers.-Stat. 20, 193.

**) Agricultural Students Gazette, Bd. 1, Nr. 3.

***) Le Stazioni Sperimentali Agrarie Italiane Pubblicazione diretta dal Prof. Alfonso Cossa — Torino 1877. Landwirthschaftl. Versuchsstationen 23, 305. Vom Verfasser eingesandt.

und die von Rich. Wagner*) versuchsweise angewandten Trennungsmittel geprüft. Seine Versuche, hinsichtlich deren ich auf die Originalabhandlung verweise, führen ihn zu dem Schlusse, dass sein Verfahren die befriedigendsten Resultate liefert.

Ueber das Absorptionsvermögen der Ackererde und der Kieselsäure hat J. M. van Bemmelen**) Untersuchungen angestellt, deren Ergebnisse er folgendermaassen zusammenfasst.

Die Bodenabsorption ist keine sogenannte physikalische Erscheinung, sondern eine chemische. Aus Lösungen von Salzen mit starken Säuren wird das basische Oxyd unter chemischem Austausch mit den basischen Silicaten der Erde absorbirt und die Grösse dieser Absorption ist von der Menge der absorbirenden Substanz und der Concentration und Temperatur der Salzlösung abhängig.

Findet die Absorption ohne Austausch statt, wie aus Lösungen von freien Alkalien oder deren Salzen mit schwachen Säuren, so ist es die hydratische Kieselsäure, welche nach denselben Gesetzen sehr labile, unlösliche Verbindungen bildet.

Letztere können aus Alkalisalzen mit stärkeren Säuren wieder deren Basis, unter Austausch mit ihren eigenen Basen, absorbiren.

Hieraus erklärt sich die Thatsache, dass das der Erde durch Zerstörung der basischen Silicate entzogene Absorptionsvermögen durch Calciumcarbonat und Alkalicarbonat wieder hergestellt wird.

Studien über die Wirkung des Lichtes von Johann Molnár.***) Auf diese lange und in ihrer Anwendung auf Erkennung resp. Prüfung von Handelsproducten und pharmaceutischen Präparaten werthvolle Arbeit kann an dieser Stelle nur aufmerksam gemacht werden.

---

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

C. Neubauer.

Ueber die Bestimmung des Hämoglobins und des Sauerstoffgehaltes im Blute. Da diese ausführliche Arbeit von G. Hüfner †) einen Aus-

*) Diese Zeitschr. **17**, 515.

) Landw. Versuchsstationen **23, 265 und im Auszuge Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **11**, 2228.

***) Zeitschr. d. allg. Oesterr. Apotheker-Vereins **15**, 318, 358 und 368.

†) Zeitschrift f. physiologische Chemie **3**, 1.

zug nicht gestattet, so muss ich mich damit begnügen auf das Original zu verweisen.

Cholesterin im Harne. A. Poehl*) fand in dem Urin eines Epileptikers, nach dem Gebrauch von grossen Mengen Bromkalium, Cholesterin bis zu 2,5 %.

Ueber Urobilin. L. Disqué**) kommt durch neuere Untersuchungen des Urobilins zu folgenden Resultaten:

1. Das von Maly künstlich dargestellte Urobilin ist als reiner Körper wohl kaum anzusehen.

2. Durch weitere Reduction von Bilirubin oder Urobilin erhält man ein farbloses Product, das im Spectrum keinen Streifen mehr zeigt und bei der Behandlung mit Chloroform an der Luft sich in Urobilin verwandelt.

3. Diese Umwandlung in Urobilin geschieht durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft.

4. Anwesenheit von Säure scheint die Sauerstoffaufnahme aus der Luft und darum auch die Rückbildung in Urobilin zu begünstigen.

5. Ein in den Reactionen dem reducirten, farblosen Urobilin entsprechender Körper findet sich im normalen Urin und ist offenbar identisch mit dem Chromogen Jaffé's.

6. Aus dem reducirten Urobilin im Harn bildet sich bei der Behandlung des Harns mit essigsaurem Blei, Alkohol und Salzsäure, Urobilin.

7. Auch im pathologischen Urin ist neben dem Urobilin derselbe farblose Körper vorhanden. Der Urobilinstreif wird beim Stehen an der Luft viel stärker.

8. Im frischen normalen Harn konnte Disqué nicht wie Jaffé Urobilin spectroskopisch nachweisen; nur nach längerem Stehen an der Luft fand sich im concentrirten Urin manchmal der Urobilinstreifen.

9. In pathologischem Harn findet sich das Urobilin sehr reichlich bei allen Krankheiten, bei welchen eine sehr geringe Menge Harn entleert wird, also besonders bei reichlicher Schweisssecretion und bei Stauung des Blutes im Venensystem, z. B. bei Herzfehlern, Lungenerkrankungen, besonders bei Pneumonie etc.

---

*) Archiv d. Pharm. **212**, 559.

) Zeitschrift f. physiologische Chemie **2, 259.

10. Die Menge des Urobilins im Harne ist nicht, wie Bogomoloff angegeben und wie vielfach angenommen wird, der Höhe des Fiebers proportional. Bei sehr hohem Fieber ist oft kein Urobilin im Harn spectroskopisch nachzuweisen.

Umwandlung der Salicylsäure im thierischen Organismus. Nach Untersuchungen von Byasson*) geht die als Natronsalz eingenommene Salicylsäure schon nach 25 Minuten in den Urin über, so dass eine Dosis von 3 *g* nach 30—40 Stunden vollständig wieder ausgeschieden wird. Nach dem Verfasser wird jedoch ein Theil der Salicylsäure umgesetzt und zwar in Salicylursäure, optisch actives Salicin und wahrscheinlich auch Oxalsäure. Der nach dem Einnehmen von 2—3 *g* salicylsauren Natrons zuerst entleerte Urin lenkt daher, von dem gebildeten Salicin, die Polarisationsebene nach links ab. Salicin innerlich gereicht findet sich schon nach wenigen Stunden unverändert im Urin wieder.

---

3. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

C. Neubauer.

Ueber die Leichenalkaloide und ihre Wichtigkeit in der Toxikologie hat F. Selmi**) eine grosse Reihe von Versuchen angestellt und ist dabei zu folgenden Resultaten gekommen:

1. Man kann aus mehr oder weniger in Fäulniss übergegangenen thierischen Stoffen Substanzen ausziehen, welche den Charakter von Alkaloiden besitzen und die gewöhnlichen Reactionen der Pflanzenalkaloide zeigen; einige unter ihnen wirken reducirend, namentlich auf Jodsäure, Goldchlorid und andere leicht reducirbare Körper.

2. Auf Kosten der in Fäulniss befindlichen thierischen Substanz bilden sich mehrere flüchtige und nichtflüchtige Alkaloide. Einige sind in Aether löslich, andere lösen sich in Amylalkohol aber nicht in Aether und wieder andere sind in diesen beiden Lösungsmitteln unlöslich.

3. Die nichtflüchtigen Leichenalkaloide geben mit fast allen allgemeinen Alkaloid-Reagentien Niederschläge. Einige werden durch Platin-

*) Pharm. Centralhalle **20**, 42.

) Monit. scientif. [3. Ser.] **8, 499.

chlorid, durch Cyansilbercyankalium und durch doppelt-chromsaures Kali gefällt.

4. Die Leichenalkaloide können mit Ueberjodsäure krystallisirte Verbindungen geben. Diese Verbindungen gleichen manchmal denen, welche man durch Pflanzenalkaloide mit demselben Reagens erhält.

5. Die Leichenalkaloide zeigen folgende Farbenreactionen:

Mit verdünnter Schwefelsäure: rothviolette Färbung. Mit Salzsäure und Schwefelsäure in der Wärme eine rothviolette Färbung. Mit Schwefelsäure und Bromwasser, eine mehr oder weniger deutliche rothe Färbung, die nach und nach verschwindet. Mit Salpetersäure erwärmt unter späterem Zusatz von etwas Aetzkali, goldgelbe Färbung. Mit Jodsäure, Schwefelsäure und doppeltkohlensaurem Natron mehr oder weniger deutliche rosaviolette Färbung.

6. Die Leichenalkaloide oxydiren sich leicht und färben sich unter Zersetzung an der Luft braun. Einige haben den Geruch von Urin, andere einen dem Coniin oder gewissen Blumen ähnlichen.

7. Die Leichenalkaloide besitzen häufig einen pikanten Geschmack und lähmen die Zunge. Die Lähmung dauert mehr oder weniger lang. Manchmal ist der Geschmack bitter.

8. Von denjenigen Leichenalkaloiden, welche in Aether löslich oder darin unlöslich, aber in Amylalkohol löslich sind, greifen einige den thierischen Organismus nicht an, andere spielen dagegen die Rolle von sehr energisch wirkenden Giften.

9. Die Vergiftungssymptome sind: Vorübergehende Erweiterung der Pupille, schwacher und unregelmässiger Puls, convulsivische Bewegungen, Zurücktritt des Blutes aus dem Herzen und starke Contraction des letzteren nach dem Tode.

Zur Untersuchung von Flecken auf Spermagehalt. Longuet*) gibt hierzu folgendes Verfahren an, nach welchem selbst alte Spermaflecke erkannt werden sollen:

1. Man schneidet aus dem Stoffe ein kleines Quadrat, in dessen Mitte sich wo möglich der Fleck befindet, heraus.

2. Man taucht dieses Stück in destillirtes Wasser, welches auf 5 *g* 5—6 Tropfen ammoniakalischer Carminlösung enthält.

3. Man lässt 36—48 Stunden oder auch länger einwirken, denn längere Dauer übt keinen nachtheiligen Einfluss aus.

*) Pharm. Centralhalle **19**, 395.

4. Man zupft den Stoff vorsichtig faserweise auseinander.

5. Man bringt die Faserfranzen, eine nach der anderen, mit Glycerin betupft unter das Mikroskop bei 500facher Vergrösserung.

Bei Gegenwart von Sperma bemerkt man nun um die vegetabilischen, nicht gefärbten und vollkommen lichtbrechenden Fasern herum Gruppen von Spermatozoïden, deren Kopf lebhaft roth erscheint, während der Schwanz keine Farbe angenommen hat.

V. Aequivalentgewichte der Elemente.

Von

H. Fresenius.

Ueber die Gegenwart von Sauerstoff im metallischen Silber hat Dumas*) sehr interessante und wichtige Mittheilungen gemacht. Seinen Versuchen zu Folge entwickelte 1 *k* reines Silber beim Erhitzen auf 500—600° 57 *cc* Sauerstoff. War das Silber 15 Minuten an der Luft mit etwas Salpeter geschmolzen, so gab 1 *k* 158 *cc* Sauerstoff, eine andere Probe sogar 174 *cc*.

Dumas erinnert daran, dass bei Bestimmung von Aequivalentgewichten diejenigen Chemiker, welche das metallische Silber nach dem Schmelzen unter Zusatz von Borax und Salpeter beim Zutritt von Luft gekörnt haben, offenbar sauerstoffhaltiges Silber erhielten und dass sich dadurch das von Stas bestimmte Verhältniss von Silber zu Chlor zu 108 : 35,50 statt zu 108 : 35,47 berechnen würde.

Das Aequivalentgewicht des Galliums hat Lecoq de Boisbaudran**) bestimmt und im Mittel zweier Versuche zu 69,9 gefunden. Angaben über die Bestimmungsweise enthält die vorläufige Mittheilung nicht.

---

*) Compt. rend. **86**, 65.

) Compt rend. **86, 756.

Berichtigungen.

Im 16. Jahrgange dieser Zeitschrift p. 122 Zeile 17 v. u. lies „Reduction“ statt Reaction.

Im 18. Jahrgange dieser Zeitschrift p. 362 Zeile 21 v. o. lies „Chlorcalcium“ statt Chlorkalium.

Die Bestimmung des Kaliums als Kaliumplatinchlorid.

Von

Dr. H. Precht.

Von den verschiedenen, in den Lehrbüchern der analytischen Chemie vorgeschlagenen Kaliumbestimmungsmethoden ist wohl nur diejenige mittelst Platinchlorids zur allgemeinen Anwendung gekommen. Alle übrigen Methoden sind weniger zuverlässig und haben sich in der Stassfurter Chlorkaliumindustrie keinen dauernden Eingang verschaffen können. Auch die von Th. Schlösing*) beschriebene Methode, welche sich auf die Unlöslichkeit des überchlorsauren Kaliums stützt und deren Brauchbarkeit durch die Mittheilung von Kraut**) nach den Versuchen von Orrmann und Küsel erwiesen ist, ist meines Wissens in Stassfurt nicht in Gebrauch gekommen. Seit längerer Zeit mit Kalibestimmungen beschäftigt, war ich bemüht alle die bei der Analyse etwa auftretenden Fehlerquellen zu ermitteln und denjenigen analytischen Gang zu erforschen, welcher am schnellsten zum Ziele führt.

In den folgenden 3 Abtheilungen:

»I. die Darstellung des Platinchlorids,

II. die Löslichkeit der Platinchloriddoppelsalze der Alkalien und alkalischen Erden in Alkohol,

III. Operationen bei den Kalibestimmungen,«

gebe ich eine Uebersicht der in dieser Richtung angestellten Versuche. Eine Beschreibung der Darstellung des Platinchlorids dürfte deshalb nicht überflüssig erscheinen, weil von dessen Reinheit die Richtigkeit der Analyse wesentlich abhängt.

I. Die Darstellung des Platinchlorids.

In den meisten Fällen wird Platinchlorid aus den bei der Analyse gesammelten Platinsalzen hergestellt, welche vorzugsweise aus Kalium-

*) Compt rend. **73**, 1269; diese Zeitschrift **11**, 793.

) Diese Zeitschrift **14, 152.

platinchlorid und aus der alkoholischen Waschflüssigkeit bestehen. Wird die alkoholische Lösung eingedampft, so bildet sich durch die Gegenwart des freien Platinchlorids das von Zeise*) dargestellte entzündliche Platinchlorid $€_2 H_4 Pt Cl_2$, welches durch Chlorkalium und Salmiak nicht mehr gefällt wird. Ausserdem scheidet sich auch ein im trocknen Zustande explosives Pulver (verpuffender Platinabsatz) ab, dessen Menge um so grösser ist, je mehr Platinchlorür in der Flüssigkeit vorhanden war, und welches hauptsächlich von der Einwirkung des Platinchlorürs auf Alkohol herrührt.

Das Reduciren der eingedampften Platinlösung kann durch verschiedene Mittel bewirkt werden; Natronlauge mit verschiedenen organischen Substanzen, wie Glycerin, Ameisensäure, Traubenzucker u. s. w. führen sehr schnell zum Ziele. In dem vorliegenden Falle dürfte besonders Natriumcarbonat zu empfehlen sein, da auf die im Sieden befindliche alkoholische Platinlösung auch dieses rasch einwirkt. Kaliumplatinchlorid wird für sich allein durch Kochen mit Natriumcarbonat nicht verändert, trägt man es aber in die obige, im Reduciren befindliche Flüssigkeit nach und nach ein, so wird es bei einer genügenden Menge Soda ebenfalls vollständig reducirt. Das reducirte Platin (Platinmohr), welches ein leicht sich absetzendes, schwarzes Pulver darstellt, wird in der Porzellanschale durch Decantiren mit Salzsäure und Wasser ausgewaschen, bis es vollkommen frei von Schwefelsäure und Kalisalzen ist. Man verwende zum Reduciren nie Kalilauge, weil dadurch der Niederschlag stark kalihaltig und das Auswaschen erschwert wird. Soll Kaliumplatinchlorid für sich allein reducirt werden, so empfehle ich Natronlauge von 1,2 spec. Gew. mit 8 Proc. Glycerin. Schon in mässiger Wärme beginnt die Reduction und ist nach kurzem Sieden der Flüssigkeit vollständig beendet. Der aus alkoholischer Lösung reducirte Platinmohr enthält unter verschiedenen Umständen mehr oder weniger von dem oben erwähnten, verpuffenden Platinabsatz, welcher, auf dem Wasserbade getrocknet, verglimmt. Vollständig frei von diesem Körper wird das Platin jedoch nur in der Glühhitze; man versäume das Glühen nie, weil die kohlenstoffhaltige Platinverbindung in Königswasser schwer löslich ist, und weil andererseits die Platinlösung sofort durch fremde Stoffe verunreinigt wird. In dem aus Kaliumplatinchlorid mit Natronlauge und Glycerin reducirten Platinmohr habe ich einen verglimmenden

*) Poggendorff's Ann. **21**, 498; **40**, 249.

Körper nicht wahrgenommen. Der auf diese Weise dargestellte reine Platinschwamm löst sich leicht in Salpetersalzsäure; ein unlöslicher Rückstand kann aus einer zufälligen Beimengung von Sand und Baryumsulfat oder aus Iridium bestehen, welches in geglühtem Zustande unlöslich ist.

Bei der Darstellung der Platinlösung sind verschiedene Vorsichtsmaassregeln zu beobachten, welche ich hier nur andeutungsweise wiedergeben kann. Man digerire bei mässiger Wärme mit einem Ueberschuss von Salzsäure und füge nach und nach Salpetersäure hinzu. Das Eindampfen muss bei gelinder Wärme vorgenommen werden, um der Bildung von Platinchlorür möglichst vorzubeugen. Die stark concentrirte Platinlösung enthält stets Chlorür, welches bei niedrigerer Temperatur auf dem Wasserbade durch Zusatz von rauchender Salzsäure und wenig Salpetersäure in Chlorid übergeführt wird. Ein etwa vorhandener Ueberschuss von Salpetersäure muss durch abwechselnden Zusatz von Salzsäure und Wasser fortgeschafft werden, weil durch dessen Gegenwart die Bildung von Stickoxydplatinchlorid bedingt und die Krystallisation des Platinchlorids befördert wird.

Stickoxydplatinchlorid $2\,NO\,Cl,\ Pt\,Cl_4$ bildet ein braungelbes bis pomeranzengelbes Krystallpulver, meistens aus Würfeln bestehend; es ist sehr zerfliesslich und äusserst leicht in Wasser löslich unter Entwicklung von Stickoxyd. Dabei zersetzt es sich nach folgender Gleichung:

$$2\,NO\,Cl,\ Pt\,Cl_4 + H_2O = 2\,H\,Cl,\ Pt\,Cl_4 + N_2O_3.$$

Die salpetrige Säure zersetzt sich aber sogleich mit dem Wasser in Stickoxyd und Salpetersäure; letztere kann nur durch Wiederholung der Operation aus dem Platinchlorid entfernt werden. Die beim Verdünnen mit Wasser aus dem Stickoxyd an der Luft sich bildende salpetrige Säure gibt ein scharfes Erkennungsmittel für die Gegenwart von Stickoxydplatinchlorid. Eine gut bereitete Platinlösung soll möglichst frei von Salpetersäure, Salzsäure und Platinchlorür sein. Die Herstellung einer solchen gelingt jedoch nur bei sorgfältiger und zeitraubender Arbeit. Die Gegenwart von Platinchlorür schadet nach meinen Erfahrungen mehr als die von Salpetersäure. Um den Einfluss der letzteren festzustellen, habe ich bei der Analyse wiederholt zu der Platinlösung 4 Proc. conc. Salpetersäure hinzugefügt, wie gewöhnlich eingedampft und ein nur um 0,05 bis 0,1 Proc. zu niedriges Resultat erhalten, herrührend von der grösseren Löslichkeit des Kaliumplatinchlorids. Platinchlorür, welches ein in Wasser unlösliches, grüngelbes Pulver darstellt, ist in conc.

Platinchloridlösung mit brauner Farbe löslich. Aus derselben scheidet es sich beim Verdünnen mit Wasser oder Alkohol theilweise aus, dagegen vollständig, wenn das Platinchlorid mit Chloralkalien gesättigt wird; es verursacht deshalb bei der Analyse zu hohe Resultate.

Verwendet man zur Darstellung der Platinlösung alte Platingeräthe, so wird das in denselben enthaltene Iridium ebenfalls gelöst, während das nicht legirte und geglühte Iridium in Königswasser unlöslich ist. Die Platinlösung bekommt durch einen Iridiumgehalt eine braune Farbe und das Ansehen, als sei Platinchlorür in derselben gelöst. Um eine vollständige Trennung des Iridiums vom Platin herbeizuführen, kann man unter anderem die von Gibbs entdeckte Trennungsmethode mittelst salpetrigsauren Kaliums anwenden. Obgleich nach den neuesten Untersuchungen von Seubert *) die Zahl 193 als Atomgewicht des Iridiums angegeben ist, so ist doch diese Abweichung von dem Atomgewichte des Platins zu gering, um bei der Kalibestimmung mittelst einer wenig iridiumhaltigen Platinlösung merkliche Differenzen zu verursachen. Ausserdem zeigt sich, dass durch Chlorkalium zunächst Platin gefällt wird und dann Iridium, denn das letztere findet sich vorzugsweise im alkoholischen Filtrat. Das zum Gebrauch bestimmte Platinchlorid muss sich vollständig in Alkohol lösen, und mit reinem Chlorkalium das berechnete Gewicht an Kaliumplatinchlorid ergeben.

Bei der Analyse ist es wünschenswerth, den Gehalt einer Platinlösung annähernd zu kennen, ich füge deshalb hier eine Tabelle bei, welche den Gehalt an Platinchlorid in Procenten bei nebenstehendem spec. Gew. ergibt.

Proc. $PtCl_4$		spec. Gew.	Proc. $PtCl_4$		spec. Gew.
1	=	1,009	10	=	1,097
2	=	1,018	11	=	1,108
3	=	1,027	12	=	1,119
4	=	1,036	13	=	1,130
5	=	1,046	14	=	1,141
6	=	1,056	15	=	1,153
7	=	1,066	16	=	1,165
8	=	1,076	17	=	1,176
9	=	1,086	18	=	1,188

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **11**, 1767.

Proc. $PtCl_4$	spec. Gew.	Proc. $PtCl_4$	spec. Gew.
19 =	1,201	35 =	1,450
20 =	1,214	36 =	1,469
21 =	1,227	37 =	1,488
22 =	1,242	38 =	1,500
23 =	1,256	39 =	1,523
24 =	1,270	40 =	1,546
25 =	1,285	41 =	1,568
26 =	1,300	42 =	1,591
27 =	1,315	43 =	1,615
28 =	1,330	44 =	1,641
29 =	1,346	45 =	1,666
30 =	1,362	46 =	1,688
31 =	1,378	47 =	1,712
32 =	1,395	48 =	1,736
33 =	1,413	49 =	1,760
34 =	1,431	50 =	1,785

Die zu den Bestimmungen benutzte Platinlösung enthielt auf 100 Th. $PtCl_4$ 2,24 Th. freie Salzsäure; die Bestimmung geschah in der Weise, dass eine gewogene Menge der Lösung auf dem Wasserbade eingedampft, im Wasserstoffstrom reducirt und das resultirende Platin gewogen wurde.

II. Die Löslichkeit der Platinchlorid-Doppelsalze der Alkalien und alkalischen Erden in Alkohol.

a. Kaliumplatinchlorid. Ueber die Löslichkeit des Kaliumplatinchlorids in Alkohol existirt bisher nur die Angabe von Fresenius*) nach welcher 1 Th. Salz 12083 Th. absoluten Alkohol, 3775 Th. Alkohol von 76 Proc. und 1053 Th. Alkohol von 55 Proc. zur Lösung bedarf. Nach diesen Zahlen würde es unbedingt nöthig sein, dem Löslichkeitsgrade und dem Quantum der Waschflüssigkeit entsprechend, für das analytische Resultat eine Correction zu berechnen, während solches in der Regel nicht geschieht. Um den Grad der Zuverlässigkeit der Angabe zu erkennen, bestimmte ich die Löslichkeit eines aus reinem Chlorkalium dargestellten und mit siedendem Wasser ausgewaschenen Kaliumplatinchlorids in Alkohol, indem ich 500 *cc* der Flüssigkeit eindampfte und aus dem

*) Annal. der Chem. u. Pharm. 1846; **59**, 117, — Fresenius, quant. Analyse, 6. Aufl. Bd. **1**, p. 147.

Rückstande das Platin reducirte. Als Mittel von je 3 Versuchen erhielt ich folgende Zahlen:

In absolutem Alkohol . . . . 1 : 42600
« Alkohol von 96 Gew.-Proc. . . . 1 : 37300
« « « 80 « . . . 1 : 26400

Diese Abweichung von Fresenius' Zahlen glaube ich auf einen, wenn auch nur geringen, Gehalt seiner Substanz an Kaliumplatinchlorür oder Chlorkalium zurückführen zu dürfen, auch mag sie daher rühren, dass Fresenius aus verhältnissmässig kleinen Mengen (70—80 *g*) der Lösung den Abdampfrückstand wog und somit auch die in dem Alkohol etwa vorhandenen Verunreinigungen. Um eine vollständig gesättigte Lösung zu erzielen, wurde der Alkohol mit dem Salze an dem Rade einer Maschine mehrere Tage geschüttelt und daher ist wohl die Annahme, dass meine Versuche mit einer ungesättigten Lösung vorgenommen sein könnten, ausgeschlossen.

b. Natriumplatinchlorid $2 NaCl, PtCl_4, 6 H_2O$. Aus einer concentrirten Lösung von Wasserstoffplatinchlorid und Chlornatrium krystallisirt dieses Salz in Säulen und Tafeln des triklinischen Systems. Es lässt sich am leichtesten rein darstellen durch Lösen des trockenen Salzes in heissem Alkohol. Das etwa im Ueberschuss vorhandene Chlornatrium bleibt ungelöst und Natriumplatinchlorid krystallisirt frei von Chlornatrium in grossen Krystallen mit 6 Molecülen Wasser. Mit dem so rein dargestellten Salze bestimmte ich die Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Aether-Alkohol, welche bisher noch nicht bekannt war. Die angegebenen Zahlen beziehen sich auf wasserfreies $2 Na Cl, Pt Cl_4$, berechnet aus dem reducirten Platin.

In kochendem Wasser löst sich das Salz fast in jedem Verhältnisse, eine wässerige, bei 15° C. gesättigte Lösung von 1,368 spec. Gew. enthält 39,77 Proc. $2 NaCl, PtCl_4$ gelöst. Vermischt man die concentrirte Lösung mit einem gleichen Volum Alkohol, so scheidet sich das Salz in Krystallen aus, es ergibt sich also auch hier die bei vielen anderen Salzen beobachtete Thatsache, dass ein Gemisch von Alkohol und Wasser nicht so viel Salz zu lösen vermag, als das darin vorhandene Wasser. Eine gesättigte Lösung in Weingeist von 50 Gewichtsproc. enthält 17,85 Proc. Salz. Natriumplatinchlorid verliert auf dem Wasserbade bei einer Temperatur unter 100° den grössten Theil des Krystallwassers. Das wasserfreie Salz löst sich in Alkohol unter Wärmeentwicklung und in weit höherem Grade als das Salz mit 6 Molecülen H_2O. Vollkommen

bei 150° entwässertes $2 NaCl, PtCl_4$ gab mit absolutem Alkohol eine Lösung, welche 48,3 Proc. Salz enthielt, und ein theilweise auf dem Wasserbade entwässertes Salz gab eine Lösung von 32,8 Proc. Fügt man zu solcher Lösung einige Tropfen Wasser, so erstarrt die Flüssigkeit unter Bildung des 6fach gewässerten Salzes. Aus einer in der Wärme bereiteten Lösung des wasserfreien Salzes in Alkohol von 99,2 Gew.-Proc. schied sich beim Erkalten ein Gemenge des wasserfreien und des wasserhaltigen Salzes aus. Die Krystalle mit $6 H_2O$ lösen sich in absolutem Alkohol leichter als in 95procentigem, wahrscheinlich herrührend von einem theilweisen Wasserverlust durch den stark hygroskopischen wasserfreien Alkohol. Die erste Lösung enthielt 11,90 Proc., die letztere 6,34 Proc. Die Löslichkeit des Natriumplatinchlorids, sowohl des wasserfreien als auch des wasserhaltigen, nimmt in der Wärme erheblich zu. Aus 200 *g* einer in der Wärme bereiteten Lösung in 90procentigem Alkohol, welche bei 55° C. zu krystallisiren begann, wurden 48 *g* Krystalle = 38,8 *g* $2 NaCl, PtCl_4$ gewonnen, oder — unter Berücksichtigung des spec. Gew. von 0,89 — enthielt die bei 55° C. gesättigte Lösung 21,8 Proc. mehr gelöst als bei 15° C. Die Mutterlauge enthielt 5,35 Proc., demnach waren in der Wärme 27,15 Proc. gelöst. Die bei 15° C. gesättigte Lösung wird auf Zusatz von Aether gefällt und in einem Gemisch von gleichen Theilen Alkohol und Aether lösen sich 2,43 Proc. — In alkoholfreiem Aether ist das Salz unlöslich.

Natriumplatinchlorid wird durch Kochen mit Alkohol nicht verändert, kocht man dagegen eine mit Aether versetzte alkoholische Lösung, so zerfällt es theilweise in Chlornatrium und in lösliches Platinchlorid, welches dann in entzündliches Wasserstoffplatinchlorid übergegangen ist und durch Kalisalze nicht mehr gefällt wird.

c. M a g n e s i u m p l a t i n c h l o r i d, $MgCl_2, PtCl_4, 6 H_2O$, stellte ich durch Zusammenfügen gleicher Molecüle $PtCl_4$ und $MgCl_2$ dar; das Salz lässt sich durch Krystallisation nicht reinigen, weil es nur schwierig in kleinen braungelben Krystallen krystallisirt. Die Krystalle mit $6 H_2O$ gaben in absolutem Alkohol eine Lösung von 43,2 Proc. $MgCl_2, PtCl_4$, und die bei 150° getrockneten Krystalle eine Lösung von 37,8 Proc. Es zeigt sich hier also nicht die beim Natriumplatinchlorid beobachtete Thatsache, dass das entwässerte Salz leichter löslich ist als das wasserhaltige.

d. B a r y u m p l a t i n c h l o r i d, $BaCl_2, PtCl_4, 8 H_2O$. Dieses Salz bildet sich nur in einer Lösung mit überschüssigem Chlorbaryum; gut

ausgebildete Krystalle erhält man durch freiwilliges Verdunsten neben conc. Schwefelsäure. Die Krystalle zerfallen in wässeriger Lösung theilweise, dagegen nahezu vollkommen durch Kochen mit absolutem Alkohol. in lösliches $PtCl_4$ und Chlorbaryum; letzteres ist in Alkohol unlöslich und lässt sich auf diese Weise bestimmen. Folgende Versuche wurden angestellt um den Grad der Zersetzung des Baryumplatinchlorids durch Alkohol festzustellen und um einen Maassstab für den Einfluss des Chlorbaryums bei der Analyse zu erhalten. Eine Chlorbaryumlösung von bekanntem Gehalt wurde mit verschiedenen Mengen $PtCl_4$ auf dem Wasserbade bis zur Krystallisation eingedampft, mit absolutem Alkohol ausgewaschen und das unlösliche $BaCl_2$ gewogen.

Ein Molec. $BaCl_2$ wurde eingedampft mit $PtCl_4$ entsprechend:	Von dem vorhandenen $BaCl_2$ waren als unlöslich ausgeschieden in Proc.
1 Molec.	68,0
1,3 «	61,3
1,5 «	53,4
1,8 «	42,0
2,0 «	29,8
2,5 «	16,1
3,0 «	5,2
4,0 «	3,0

Diese Versuche zeigen, dass selbst bei der 4 fachen Menge Platinchlorid noch nicht alles Chlorbaryum in einen in Alkohol löslichen Zustand übergeführt wird. Verschiedene Versuche für dasselbe Verhältniss von $BaCl_2$ und $PtCl_4$ gaben verschiedene Zahlen, je nachdem die Lösung mehr oder weniger stark eingedampft wurde und grössere oder geringere Mengen freier Salzsäure enthielt; deshalb dürfen die angegebenen Zahlen nicht mit aller Strenge als richtig angesehen werden. Aus wasserfreiem Baryumplatinchlorid erhielt ich durch Auswaschen mit absolutem Alkohol 94,8 Proc. unlösliches Chlorbaryum.

f. Strontiumplatinchlorid bildet ein in Wasser ziemlich leicht lösliches Salz, welches sich mit absolutem Alkohol viel weniger zersetzt als das Baryumsalz. Die mit Alkohol vollständig ausgewaschenen Krystalle hinterlassen 4,2 Proc. unlösliches Chlorstrontium.

g. Calciumplatinchlorid, $CaCl_2$, $PtCl_4$, $8\,H_2O$, ist ein sehr leicht lösliches und an der Luft zerfliessendes Salz; die alkoholische Lösung enthielt 53 Proc.

III. Operationen bei den Kalibestimmungen.

Bekanntlich stützt sich die Kalibestimmung auf die Unlöslichkeit des Kaliumplatinchlorids und auf die Löslichkeit des Natrium-, Magnesium- und Calciumplatinchlorids in Alkohol. Zur Bildung dieser Doppelsalze müssen sämmtliche Metalle als Chlorverbindungen zugegen sein, und soll durch Wägung des gefällten Kaliumplatinchlorids der Kaligehalt festgestellt werden, so dürfen auch keine Säuren vorhanden sein, welche mit den Alkalien in Alkohol unlösliche Salze bilden. Zur Ueberführung der neben Chlormetallen am häufigsten vorhandenen schwefelsauren Salze sind verschiedene Methoden*) vorgeschlagen, um die Anwendung von Chlorbaryum zu umgehen, weil das gefällte Baryumsulfat Alkalien mit niederreisst. Nach H. Rose werden die schwefelsauren Alkalien wiederholt bis zur Gewichtsconstanz mit reinem Salmiak geglüht, und L. Smith empfiehlt die Anwendung von Bleisalzen zur Fällung. In Stassfurt ist nur Chlorbaryum im Gebrauch und mit Recht, denn der dadurch entstehende Fehler ist so gering, dass derselbe bei den genauesten Analysen nicht in Frage kommt. Die Fällung wird bei 80—90° in einer Lösung vorgenommen, welche auf 1 Theil Salz 0,5 Theil Salzsäure enthält, indem man nach und nach zu der häufig zum Sieden erhitzten Flüssigkeit soviel Chlorbaryum hinzufügt, dass die Schwefelsäure genau gefällt wird. Man erhält krystallinisches, sich schnell absetzendes Baryumsulfat und erkennt, wenn die Fällung in einer nicht zu kleinen Menge Flüssigkeit vorgenommen wird, (vortheilhaft in einem zu $^2/_3$ bis $^3/_4$ gefüllten Halbliterkolben) in der geklärten Flüssigkeit bei weiterem Zusatz von $BaCl_2$ sehr leicht die Endreaction. Ist mittelst Chlorbaryums und Schwefelsäure keine weitere Trübung zu erkennen, so wird der Inhalt abgekühlt und der Kolben bis zur Marke gefüllt. Ausserdem wird so viel Wasser nachgefüllt, als dem Volum des in der Flüssigkeit vorhandenen Baryumsulfats entspricht, welches sich aus dem spec. Gew. 4,2 und aus den gebrauchten Cubikcentimetern $BaCl_2$ ergibt. Die filtrirte Flüssigkeit ist zur Fällung des Kaliums fertig, man thut jedoch gut, sich von der Reinheit derselben zu überzeugen und sollte noch eine geringe Menge Schwefelsäure zugegen sein, so kann dieselbe in dem Maassgefässe durch fein zerriebenes $BaCl_2$ gefällt werden; ein Ueberschuss von Chlorbaryum wird durch einige Tropfen Schwefelsäure beseitigt. Ich verwende stets eine Chlor-

*) Fresenius quantitative Analyse 6. Aufl. Bd. I p. 541.

baryumlösung von bekanntem Gehalt, 104 *g* wasserfreies Salz im Liter, wodurch der Vortheil erreicht wird, dass zu den sich nahezu gleich bleibenden Producten der Kalisalzbergwerke — Kainit und Carnallit — sofort die annähernd richtige Menge Chlorbaryum zugesetzt werden kann, und weil durch die dann folgende genaue Fällung gleichzeitig eine Schwefelsäurebestimmung erzielt wird. Um zu bestimmen, wie viel Alkalisalze dem auf diese Weise gefällten Baryumsulfat anhaften, wurde der Niederschlag mit siedendem Wasser ausgewaschen, getrocknet, geglüht und mit verdünnter Salzsäure gekocht. Die Salzsäure wurde abgedampft und der lösliche Rückstand bestimmt. 10 *g* Baryumsulfat gaben 22,3 *mg* lösliche Salze, in welchen 9,1 *mg* Chlorkalium vorhanden waren. Bei der Analyse des Carnallits mit 12—14 Proc. Kieserit verursacht dieser Umstand einen Fehler von 0,045 Proc. K Cl minus. Das Ausfällen der Schwefelsäure in neutraler Lösung ist nicht zulässig, theils deshalb, weil in der trüben Lösung das Ende der Fällung nicht zu beobachten ist, aber namentlich deshalb, weil das aus neutraler Lösung gefällte Baryumsulfat viel Kaliumsulfat niederschlägt, wodurch Differenzen bis zu 1 Proc. hervorgerufen werden können. Das Ausfällen mit Chlorstrontium*) in alkoholischer Lösung statt mit Chlorbaryum kann ich nicht empfehlen.

Nach Finkener**) fällt man die Lösung von Kaliumsulfat und anderen in Wasser löslichen Salzen direct mit so viel Platinlösung als erforderlich ist, um alles Kalium in Kaliumplatinchlorid überzuführen, man dampft ein, wäscht mit Alkohol und sammelt den Niederschlag auf einem ungewogenen Filter. Das Kaliumplatinchlorid, welches mit anderen Salzen gemischt ist, wird reducirt, das Platin mit Wasser ausgewaschen und gewogen. Diese Methode gibt genaue Resultate und erfordert nur wenig Zeit mehr, als die Fällung der Schwefelsäure und Wägung des Kaliumplatinchlorids; sie ist namentlich dann zu empfehlen, wenn neben grossen Mengen Chlornatrium wenig Kalisalze vorhanden sind, weil dadurch viel Platinlösung und auch Alkohol erspart wird.

Wie allgemein bekannt, können bei den Kalibestimmungen neben Chlornatrium auch die Chlormetalle der alkalischen Erden zugegen sein, wenn so viel Platinlösung hinzugefügt wird, dass alle Chlorverbindungen in Platindoppelsalze übergeführt werden.

---

*) Fresenius, quant. Analyse, 6. Aufl. Bd. I p. 541.

**) H. Rose's Handb. der analyt. Chem., 6. Aufl. v. R. Finkener 2, 923.

Versuche von Souchay,*) welche auf Veranlassung von Fresenius angestellt wurden, ergaben bei Gegenwart von Chlormagnesium eine Gewichtszunahme von 0,6520 *g* Kaliumplatinchlorid um 0,0028 *g*, — von Chlorbaryum um 0,0042 *g* — von Chlorstrontium um 0,0039 *g*. Nach meinen Erfahrungen verursacht Chlormagnesium niemals eine Gewichtsvermehrung, weil Magnesiumplatinchlorid in Alkohol viel leichter löslich ist als Natriumplatinchlorid; dagegen erhält man bei Gegenwart von Chlorbaryum stets zu hohe Resultate, weil wie oben gezeigt wurde, das Baryumsalz in alkoholischer Lösung zerfällt. Diese Zersetzung findet bei Anwesenheit anderer in Alkohol löslicher Salze in erhöhtem Maasse statt, und das aus einer wenig Baryumsalze enthaltenden Lösung gefällte Kaliumplatinchlorid enthält stets Chlorbaryum als Verunreinigung. Die Versuche von Souchay sind jedenfalls mit einem grossen Ueberschuss von Platinchlorid ausgeführt, denn nur dadurch lässt sich der Zersetzung des Baryumplatinchlorids theilweise vorbeugen. Im allgemeinen gilt die Thatsache, dass eine Kalibestimmung nur dann richtig ausfällt, wenn die Lösung frei von Chlorbaryum**) und Schwefelsäure ist. Eine geringe Menge Schwefelsäure ist dann zulässig, wenn die Lösung nicht vollkommen zur Trockne verdampft wird. Zur Fällung mittelst Platinchlorids verwendet man 0,2 bis 1 *g* Substanz, je nach dem Gehalt an Chlorkalium. Für reine Kalisalze halte ich es für vortheilhaft 15,2805 *g****) in $^1/_2$ Liter zu lösen und 10 *cc* zu fällen, jedes Milligramm Kaliumplatinchlorid entspricht dann 0,1 Proc. Chlorkalium und eine Rechnung ist somit nicht erforderlich. Wird der Kaligehalt als Kaliumsulfat angegeben, so werden 17,8470 *g* Substanz gelöst und weiter wie oben verfahren, jedes Milligramm Kaliumplatinchlorid zeigt dann 0,1 Proc. Kaliumsulfat an. Um eine grössere Genauigkeit zu erzielen, ist zur Analyse des in den Bergwerken gewonnenen Carnallits, welcher durchschnittlich 16 Proc. K Cl enthält, eine grössere Menge Substanz wünschenswerth (vortheilhaft 1 *g* in 25 *cc* einer Lösung von 20 *g* in $^1/_2$ *l*). Die mit genügendem Platinchlorid versetzte Lösung wird auf dem Wasserbade so weit eingedampft, dass beim Erkalten die syrupdicke Flüssigkeit schnell in feinen Krystallen anschiesst. Es ist von Wichtig-

*) Diese Zeitschrift **16**, 65.

**) Vergl. jedoch hierzu den Versuch Souchay's a. a. O. S. 67. R. F.

***) Die Wägung geschieht am bequemsten auf einer kleinen Handwage, wozu man sich ein bestimmtes Gewicht für Chlorkalium und ein anderes für Kaliumsulfat von der angegebenen Schwere herstellen lässt. Ich habe solche Gewichte von dem Mechaniker Westphal in Celle für 1 M. 50 Pf. erhalten.

keit, darauf zu achten, dass in der eingedampften Lösung sich nie grössere Krystalle von Natriumplatinchlorid bilden, weil dadurch das Auswaschen sehr erschwert wird. Ist neben Kaliumplatinchlorid nur Natriumplatinchlorid vorhanden, so kann man mit Vortheil die Lösung vollständig bis zur Trockne verdampfen, um das Natriumplatinchlorid zu entwässern, wodurch eine grössere Löslichkeit desselben in absolutem Alkohol bedingt wird. Das Auswaschen geschieht in der Porzellanschale durch Decantiren mit absolutem Alkohol, indem der Abdampfrückstand mit einem gebogenen Glasstabe fein zerrieben wird. Die aus der Porzellanschale abgegossene Flüssigkeit wird durch ein gewogenes Filter filtrirt und wenn das Auswaschen beendet ist, das Kaliumplatinchlorid auf das Filter gebracht. Durch Reiben mit dem gebogenen Glasstabe entfernt man die letzte Spur Kaliumplatinchlorid von der Wandung der Porzellanschale. Das Filtriren geschieht stets mit Hülfe eines Saugapparates. Die zuerst aufgegossene Flüssigkeit, welche viel Platinsalze gelöst enthält, darf den Rand des Filters nicht berühren, weil dadurch das Auswaschen erschwert wird, was sich beim Trocknen des Filters durch einen gefärbten Rand zu erkennen gibt. In der Regel kann man annehmen, dass ein vollständiges Auswaschen mit 60—70 *cc* Alkohol in 10 Minuten erreicht wird. Eine Mischung von Alkohol und Aether, welche meistens zum Auswaschen empfohlen wird, halte ich für unvortheilhaft, weil Natriumplatinchlorid in derselben sehr schwer löslich ist. Wie schon oben erwähnt, ist Natriumplatinchlorid in heissem Alkohol viel leichter löslich, deshalb ist es vortheilhaft, wenn man viel zu filtriren hat, mit heissem Alkohol auszuwaschen; eine Reduction des Platinchlorids findet dabei nicht statt.

Das Wägen des Kaliumplatinchlorids auf einem gewogenen Filter gibt genaue Resultate, wenn das Filter vor dem Gebrauch genügend lange (etwa 2 Stunden) bei 130° C. getrocknet wird. Das Filter mit dem Niederschlage, welches mit absolutem Alkohol ausgewaschen ist, wird bei 130° C. in 15 bis 20 Minuten vollkommen trocken und eine spätere Wägung ergibt keine Gewichtsabnahme. Das vielfach empfohlene Asbestfilter ist weniger vortheilhaft und in Stassfurt meines Wissens nicht in Gebrauch gekommen.*)

Um eine grössere Löslichkeit des Natriumplatinchlorids zu erzielen,

*) Dass man die Wägung eines jeden Filters leicht ersparen kann, habe ich in dieser Zeitschr. **16**, 64 mitgetheilt. R. F.

wurde von Ulex*) der Zusatz von Glycerin empfohlen. Glycerin ist jedenfalls nicht nachtheilig, aber ein wesentlicher Vortheil wird durch dessen Anwendung nicht erreicht, weil sich, wenn man die Lösung stark eindampft, ein zäher Rückstand bildet, welcher sich schwer auswaschen lässt.

Hat man geringe Mengen Chlorkalium neben viel Chlornatrium zu bestimmen, wie es häufig bei Steinsalzanalysen vorkommt, so dampft man eine grössere Quantität Salz (10—100 *g*) mit einer Natriumplatinchloridlösung von bekanntem Gehalt ein, wodurch die Kalisalze gefällt werden. Das im Ueberschuss hinzugefügte Natriumplatinchlorid wird mit absolutem Alkohol ausgewaschen und im Filtrat wird das Platin durch Reduction abgeschieden, ausgewaschen und gewogen. Diese Methode ist besonders zu empfehlen für die Analyse von Salzen, welche weniger als 2 Proc. Chlorkalium enthalten, sie ist dann die einzige, welche richtige Resultate liefert.

Neu Stassfurt bei Stassfurt, April 1879.

Maassanalytische Bestimmung der Schwefelsäure in schwefelsauren Salzen.

Von

Dr. H. Precht.

Von den verschiedenen Methoden zur maassanalytischen Bestimmung der Schwefelsäure in schwefelsauren Salzen ist die Methode der Fällung durch Chlorbaryum der allgemeinsten Anwendung fähig und lässt sich nach einiger Uebung auch schnell und mit genügender Genauigkeit ausführen.

Zum Titriren verwende ich eine Normal-Chlorbaryumlösung (104 *g* wasserfreies Salz im Liter), welche vortheilhaft in einer Flasche der Art aufbewahrt wird, dass die Lösung in die dazu bestimmte Bürette aus der hochstehenden Flasche von unten einfliesst. Die Chlorbaryumlösung bedecke ich in der verschlossenen Flasche mit einer 1 *cm* hohen Schicht Petroleumäther und lasse, wenn die leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe nicht mehr die zum Ausfliessen der Flüssigkeit erforderliche Tension besitzen, durch Oeffnen eines Glasrohrs mit Quetschhahn Luft einströmen; auf diese Weise ist die Lösung vor Verdunstung geschützt. Wenn die Lösung der schwefelsauren Salze klar ist, lässt sich die End-

*) Naturf.-Vers. 1877 p. 144; diese Zeitschr. **17**, 175.

reaction leicht erkennen, ist dagegen die Lösung durch Beimengung von Thon u. s. w. trübe. so setze ich einen Ueberschuss von Chlorbaryum zu und bestimme denselben mittelst Kaliumchromats.

Baryumchromat ist ein in Wasser äusserst wenig löslicher Körper, nach Smith*) sind sogar Baryumsalze bei ebenso grosser Verdünnung durch Kaliumchromat fällbar wie durch Schwefelsäure; in Säuren ist das Salz löslich unter Bildung von Baryumdichromat.

Auf dieser Thatsache beruht die Methode von Wildenstein.**) welcher die schwefelsauren Salze in neutraler Lösung mit Chlorbaryum fällt, und das Ende der Fällung durch Zusatz von wenig Kaliumchromat bestimmt; die gelbe Farbe des letzteren verschwindet durch Bildung von Baryumchromat, wenn die Schwefelsäure gefällt ist.

Nach meinen Erfahrungen kann man diese Methode vortheilhaft dahin abändern, dass man das zuviel hinzugefügte Chlorbaryum durch Kaliumchromatlösung von bekanntem Gehalt fällt und den Ueberschuss des letzteren mittelst Eisenoxydullösung titrirt.

Zu der mit Chlorbaryum gefällten Lösung füge ich 10 *cc* Kaliumchromat von der Concentration, dass 2 Volumina der letzteren durch 1 Volum Chlorbaryum gefällt werden, neutralisire mit Natronlauge bis die Farbe von roth in gelb umschlägt (ein Ueberschuss schadet nicht) und lasse abkühlen. Ist die Lösung nicht gelb gefärbt, so werden von neuem 10 *cc* Kaliumchromat zugesetzt, bis das Gelb dauernd zum Vorschein kommt. Der Halbliterkolben wird bis zur Marke gefüllt, ein Theil der Flüssigkeit wird filtrirt und 50 *cc* = $^1/_{10}$ der Flüssigkeit werden mit einer mit Schwefelsäure angesäuerten Eisenvitriollösung titrirt, in der Art wie umgekehrt Eisen bestimmt wird. Die Eisenvitriollösung wird in derselben Weise aufbewahrt, wie es in Fresenius' quantitat. Analyse, 6. Aufl. Bd. 1, p. 290 für Zinnchlorür beschrieben ist. Man bedient sich vortheilhaft einer Eisenoxydullösung von solcher Concentration, dass 10 Volumina durch 1 Volum Kaliumchromat oxydirt werden, weil von der letzteren nur $^1/_{10}$ zum Zurücktitriren genommen wird. Fliesst die Eisenoxydullösung zu der mit Schwefelsäure angesäuerten Chromsäurelösung, so hat man den Vortheil, dass sich die Endreaction ziemlich genau durch das Verschwinden der gelben Farbe und durch das Hervortreten von Grün erkennen lässt.

---

*) Phil. Mag. J. **8**, 260.

) Diese Zeitschr. **1, 323; Fresenius, quant. An. 6. Aufl. Bd. I S. 394; F. Mohr, Lehrbuch der Titrirmethode, 5. Aufl. S. 418.

Die genaue Bestimmung geschieht durch einen Tropfen Kaliumferricyanid auf einem Porzellanteller. Die der Analyse zu Grunde gelegten Zahlen sind so einfach, dass es überflüssig erscheinen dürfte, Beleganalysen mit Rechnung hinzuzufügen.

$\frac{10\,cc\ FeO}{2}$ ergibt die im Ueberschuss zugesetzte Chlorbaryumlösung, und jeder Cubikcentimeter der letzteren zeigt 40 *mg* SO_3 an.

Diese Methode ist anwendbar in allen Fällen, wenn keine auf Chromsäure reducirend und auf Eisenoxydul oxydirend wirkenden Substanzen vorhanden sind; die Endreaction ist so empfindlich, dass die genannte, in kurzer Zeit ausführbare Methode zu den genauesten Bestimmungen anwendbar ist. Besonders tritt der Vortheil dann hervor, wenn man viele Bestimmungen neben einander zu machen hat und wenn der Gehalt an Schwefelsäure annähernd bekannt ist. Seit längerer Zeit benutze ich diese Methode bei den Untersuchungen der Stassfurter Salze und ich habe stets gute Resultate erhalten.

Neu Stassfurt bei Stassfurt, Juni 1879.

Die elektrolytische Bestimmung von Kobalt, Nickel, Kupfer und deren Vortheile in der analytischen Chemie.

Von

Wilhelm Ohl.

Jeder der analytisch arbeitet weiss, welche Schwierigkeiten oft die Bestimmung von Kobalt, Nickel, Kupfer und namentlich deren Trennung von manchen anderen Körpern verursacht, wenn man bei quantitativen Analysen absolut sichere Resultate erzielen will ohne Zuhülfenahme einer galvanischen Batterie oder des galvanischen Stromes überhaupt.

Die elektrolytische Bestimmung von Kobalt, Nickel, Kupfer ist seit einigen Jahren so vollkommen und lässt bei einiger Uebung und durchdachter, zweckentsprechender Benutzung resp. richtiger Anwendung auf alle möglichen Fälle, in denen der Strom mit Erfolg benutzt werden kann, so bedeutende Vortheile bezüglich der Vereinfachung von Analysen zu, dass sie weit mehr Beachtung verdient, als ihr bis jetzt geschenkt worden ist. In vielen Privat-Laboratorien fehlt der galvanische Strom,

und selbst viele Hüttenwerke, welche zahlreiche Kupfer-Bestimmungen und — wenn auch seltener — Kobalt-Nickel-Proben zu machen haben, begnügen sich mit den alten Bestimmungsmethoden, bei denen leicht Fehler unterlaufen können, welche bei der Elektrolyse ausgeschlossen sind.

Die Abscheidung des Kobalts und Nickels durch Fällen mit Kali, und die Bestimmung als Metall oder Oxyd ist ebenso umständlich als vielfach ungenau und muss mit grosser Vorsicht ausgeführt werden, wenn man nicht Gefahr laufen will, dass etwas Oxyd durch heisses Auswaschen in Lösung geht. Das als Metall im Wasserstoff-Strom bestimmte Kobalt oder Nickel enthält oft einige Procente Kieselerde, welche durch ein nochmaliges Auflösen und Eindampfen entfernt werden müssen. Auch Thonerde, aus dem angewandten, chemisch rein sein sollenden Aetzkali stammend, kann mit als Kobalt-Nickel gewogen werden.

Sind dies schon die Unannehmlichkeiten bei der Bestimmung der in Rede stehenden Metalle, so sind die der Trennung von Mangan und Thonerde, sowie die von den alkalischen Erden nicht viel geringer. Die zuweilen nicht gut zu umgehende Benutzung von Schwefelammonium ist wegen des unangenehmen Geruchs kränkend für jeden Analytiker und daher ihre Beschränkung erwünscht. Die Trennung von Kobalt und Nickel durch salpetrigsaures Kali ist nicht leicht und eine der langwierigsten Bestimmungen, die man hat. In den meisten Fällen lässt sich, wie ich später ausführlich bemerken werde, diese Trennung durch eine sehr einfache Manipulation ersetzen, die allerdings nur da ausführbar ist, wo eine Muffel zur Verfügung steht.

Was nun die Bestimmung und Trennung des Kupfers anlangt, so ist die Wägung als Halbschwefelkupfer ja sehr genau, jedoch viel umständlicher als die elektrolytische Bestimmung. Die Trennung des Kupfers von manchen Metallen der fünften und denen der sechsten Gruppe verursacht fast stets Schwierigkeiten oder doch wenigstens unangenehme Arbeiten. Alle diese angeführten Unannehmlichkeiten und Schwierigkeiten beim Analysiren werden durch die Elektrolyse umgangen. Gestützt auf eine mehrjährige Erfahrung durch tägliches Arbeiten mit dem galvanischen Strom, will ich in dieser Zeitschrift auf die Vortheile der Elektrolyse aufmerksam machen, sowie nähere Angaben über die Benutzung resp. Ausnutzung des galvanischen Stroms liefern. Vielen Lesern werde ich zwar im Einzelnen viel Bekanntes sagen, doch das Ganze zusammengefasst dürfte Manchem angenehm und

willkommen erscheinen, da ich überzeugt bin, dass nur Wenigen die Gelegenheit geboten war in so umfangreichem Maasse Erfahrungen in dieser Sache zu sammeln, wie es bei mir in Folge meiner Eigenschaft als Hüttenchemiker auf einem bedeutenden Kobalt-Nickel-Werke im Laufe mehrerer Jahre der Fall war.

Zunächst will ich kurz erwähnen, dass ich sowohl mit einer Meidinger-Pinkus-Batterie gearbeitet habe, wie solche im Hüttenlaboratorium der Mansfelder Gesellschaft zu Eisleben in vielen Exemplaren in Thätigkeit sind, als auch, dass ich ausserdem eine kleine Gramme'sche magnet-elektrische Maschine zur Verfügung hatte, welche ich mit Vorliebe benutzte. Der aufrechtstehende Hufeisenmagnet hatte eine Länge von etwa 36 *cm* und einen Abstand der Pole von etwa 17 *cm*. Der zwischen den Polen rotirende runde Körper hatte etwa 1200 Umdrehungen pro Minute, so dass bei mittelmässig schnellem Gange der Maschine ein Ausschlag von 70^0 an der Sinusboussole zu beobachten war. Mit diesem Apparate konnte ich in 7 Stunden 1 *g* Kobalt-Nickel und in 4 Stunden 1 *g* Kupfer ausfällen. Durch eine abgesetzte Seilscheibe war es möglich die Umdrehungszahl zu moderiren je nach Bedarf. Kobaltfreie oder an Kobalt arme Nickelproben vertragen einen sehr starken Strom, wogegen an Kobalt reiche Proben einen langsameren Strom bedingen, wenn das Kobalt sich fest an den Kegel legen soll. Kupfer legt sich auch bei starkem Strom fest an, wenn das auszufällende Kupfer nicht mehr als 350 bis 400 *mg* beträgt.

Eine so einfach zu handhabende Maschine, wie die erwähnte kleine dynamo-elektrische von Gramme, hat grosse Vortheile gegenüber einer galvanischen Batterie, welche einen nicht so constanten Strom zeigt und nach einem Vierteljahr gereinigt werden muss. Von den sich in diesen Zwischenräumen wiederholenden Füllungskosten der Batterie will ich ganz absehen.

Eine nach Meidinger-Pinkus zusammengesetzte Batterie mit aufgesetzten Kolben, deren jeder 4 *kg* Kupfervitriol fasst, kann ausserdem vielfach nicht vollständig ausgenutzt werden, da nicht Jeder täglich Elektrolysen zu machen hat, während der Verbrauch des Vitriols ein constanter ist. Auch wenn man in solchen Fällen die Batterie nicht geschlossen stehen lässt, wird die Zeitdauer der Brauchbarkeit nicht viel über ein Vierteljahr gehen. Bei seltenerem Bedarf der Batterie thut man daher gut, die Kolben ganz wegzulassen und die einzelnen Elemente nach Erforderniss zu speisen. Hat die frisch-

angesetzte Batterie nach 2 bis 3 Tagen die erforderliche Stärke erlangt, so hat man nur nöthig kurz vor dem jedesmaligen Gebrauch durch die durchlochten Zinkscheiben in jedes Element 2—3 Stückchen Kupfersulfat zu werfen. Auf diese Weise kann man eine Batterie ein halbes Jahr und noch länger intact halten. Um stets über die Stärke des Stroms orientirt zu sein, ohne nöthig zu haben, das Voltameter zu benutzen, thut man gut, eine Sinusboussole eingeschaltet zu lassen, an welcher man zu jeder Zeit die Stromstärke ablesen kann, nachdem man mit einem Stückchen Kupferdraht beide Pole verbunden hat. Bei 35—40° Nadelausschlag kann man Kupferproben ansetzen, während Nickelproben 45—50, und an Kobalt reiche Flüssigkeiten sogar 60° Ausschlag verlangen, wenn die Ausfällung der Metalle eine vollständige sein soll.

An dieser Stelle will ich es nicht unterlassen, darauf aufmerksam zu machen, dass im Handel Platinkegel vorkommen, welche unten einen umgebogenen Rand besitzen, sowie auch seitlich durch Umbiegen und Uebereinanderplatten der Radien des Kreissectors die Kegelgestalt erhalten haben. Diese Art Kegel ist nicht zu empfehlen, da sich in den umgebogenen Rändern Nitrate von Kobalt, Nickel, Kupfer festsetzen, welche schwierig wegzuwaschen sind und ein schwankendes Kegelgewicht zur Folge haben. Dies wird namentlich der Fall sein, wenn die zum Reinigen des Platinkegels dienende Salpetersäure bereits lange Zeit benutzt worden ist. Die Radien des Platin-Kreissectors werden am besten einfach mit 3 bis 4 Nieten von Platin zusammen gehalten.

Zunächst will ich nun die Ausführung der Elektrolyse auf Kobalt-Nickel beschreiben, wie ich sie als unter allen Umständen sicher empfehlen kann. Ich werde dies am besten an einem bestimmten Beispiel thun und mag dazu eine Nickelspeise dienen.

1 *g* der ziemlich feingeriebenen Speise wird in einem etwa 300 *cc* fassenden Becherglase mit rauchender Salpetersäure oder auch mit Königswasser übergossen. Das Glas wird mit einem Uhrglas bedeckt auf das Sand- oder Wasserbad gesetzt. Nachdem die Speise nach etwa 2 Stunden vollständig gelöst ist, wird das Uhrglas abgenommen und die Lösung zur Trockne gedampft. In das vom Bade genommene Glas bringt man jetzt 5 *mm* vollkommen reine concentrirte Salzsäure, und, nachdem diese unter Erwärmen die eingedampfte Masse gelöst hat, bis zur halben Höhe Wasser. Ist die Lösung heiss geworden, so leitet man Schwefelwasserstoff ein bis sie erkaltet ist, stellt sie nochmals warm und leitet

abermals bis zum Erkalten das genannte Gas ein. Der Kupfer- und Arsen-Niederschlag setzt sich jetzt rasch ab und die darüber stehende Flüssigkeit ist klar. Da Schwefelarsen in Schwefelwasserstoff enthaltendem Wasser etwas löslich ist, so setzt man das Becherglas so lange warm bis kein oder nur noch ein schwacher Geruch nach Schwefelwasserstoff zu bemerken ist. Ist der Niederschlag schön gleichmässig gelb, so ist kein oder nur sehr wenig Schwefelkupfer vorhanden, und man kann das Glas bis zur Geruchlosigkeit stehen lassen. Ist jedoch der Niederschlag dunkler gefärbt, so dass man viel Kupfer vermuthen darf, so muss man filtriren, wenn noch Schwefelwasserstoff zu bemerken ist. Im ersteren Falle wascht man mit kaltem, reinem Wasser aus, im letzteren unter Anwendung von Schwefelwasserstoff enthaltendem Wasser.

Wollte man die warme, stark nach Schwefelwasserstoff riechende Lösung durch Filtration vom Niederschlage trennen, so würde sich eine nicht unbeträchtliche Menge Schwefelarsen beim Abdampfen des Filtrats ausscheiden, welche das Resultat der Elektrolyse um eine Kleinigkeit falsch machen könnte. Hatte man Kupfer im Niederschlag und musste man in Folge dessen die noch Schwefelwasserstoff enthaltende Flüssigkeit filtriren, so scheidet sich beim Abdampfen ein wenig Schwefelarsen ab, welches man jedoch nicht zu berücksichtigen nöthig hat. — Das Kobalt-Nickel enthaltende Filtrat wird nun in einer etwa $^3/_4$ Liter fassenden Schale zur Trockne gedampft unter Zusatz von etwas chlorsaurem Kali behufs Oxydation des Eisens. Der Rückstand wird mit etwas Wasser und wenig Salzsäure warm aufgenommen, mit reiner Soda-Lösung bis zur alkalischen Reaction ausgefällt, unter Zusatz von reiner Essigsäure der Niederschlag in Lösung gebracht, stark verdünnt und zum Kochen erhitzt. Sobald die Lösung der Kochhitze nahe kommt, beginnt das Eisen sich als basisch essigsaures Eisenoxyd abzuscheiden, und wenn das Kochen eingetreten, ist auch alles Eisen ausgefallen. Der Niederschlag setzt sich rasch zu Boden, wird sofort filtrirt und heiss ausgewaschen, bis ein Tropfen Schwefelammonium in einer Probe des Waschwassers keine Trübung mehr hervorruft. Kocht man bei der Abscheidung des Eisens längere Zeit, so vertheilt sich der Niederschlag zu fein, lässt sich schlecht abfiltriren und geht auch zuweilen trübe durch's Filter. Die vom Eisen befreite Lösung wird zur Trockne gedampft, mit Wasser und einigen Cubikcentimetern verdünnter Schwefelsäure aufgenommen, in ein etwa 600 *cc* fassendes Becherglas gebracht, mit Am-

moniak übersättigt und dem galvanischen Strom ausgesetzt. Es kommt vor, dass die Eisenabscheidung keine absolute gewesen, alsdann werden die Spuren oder höchstens Zehntel-Procente durch den Strom an die Oberfläche getrieben und deutlich sichtbar. Selbstverständlich ist diese Eventualität vollständig zu vernachlässigen.

Nachdem die Lösung bereits längere Zeit farblos gewesen, kann man annehmen, dass die Elektrolyse beendet ist.

Man nimmt mit einer Pipette etwas Flüssigkeit aus dem Glase, filtrirt, und setzt einen Tropfen Schwefelammonium zu; verursacht dieses keine Trübung, sondern nur eine hellgelbliche Färbung, so kann man den Platinkegel herausnehmen, mit Wasser und dann zur Entfernung des letzteren mit absolutem Alkohol abspülen und trocknen. Das Trocknen geschieht am einfachsten über einer Platin- oder Porzellanschale, die man auf eine Lampe gesetzt hat. Man hat nur nöthig den Kegel etwa 1 Minute über die Schale zu halten. Die Gewichtszunahme des Kegels in Centigrammen gibt die Procente an Kobalt und Nickel direct an.

Um den Nickel- und Kobalt-Gehalt zu ermitteln, genügt es in den allermeisten Fällen, die trockne Probe auf Nickel nach Plattner zu machen, und den so ermittelten Gehalt vom Kobalt- und Nickel-Gehalte abzuziehen. Die trockne Kobaltprobe ist sehr schwierig und bei verschiedenen Verhältnissen von Kobalt zu Nickel auch ungenau. Die Nickelprobe dagegen ist auf 0,2 % genau und leicht ausführbar. Zur Nickelbestimmung wägt man von dem zu untersuchenden Material nur so viel ein, dass das Ni_4 As-Korn höchstens 400 *mg* wiegt. Körner von 10 bis 20 *mg*, wie sie bei an Kobalt reichen Proben vorkommen, genügen vollständig. Die Probirkunst von Plattner oder Kerl gibt hierüber genaue Auskunft. Wer keine Muffel zur Verfügung hat, muss den Kobalt-Nickel-Beleg vom Platinkegel mittelst Salpetersäure lösen und mit salpetrigsaurem Kali trennen.

Zur Eisenabscheidung durch Soda und Essigsäure will ich noch bemerken, dass dieselbe bei sorgfältiger Ausführung schnell und sicher ist. Ist alles Eisen als Oxyd vorhanden gewesen, und hat man gut mit heissem Wasser ausgewaschen, so enthält der Eisenniederschlag kein Kobalt oder Nickel. Ich habe hunderte von Eisenniederschlägen getrocknet und auf Kobalt-Nickel treiben lassen, doch war das Resultat in allen Fällen: kein Kobalt-Nickel oder nur Spuren. — Herr Schweder, s. Z. auf Ringeriges Nickelwerk, hat vor einigen Jahren seine Methode der Eisenabscheidung als basisch schwefelsaures Eisenoxyd als

die beste hingestellt (Berg- und Hüttenmänn. Zeitung **36**, 5, 11, 31; diese Zeitschrift **16**, 344). Ich kann dem Herrn nicht beistimmen, und muss annehmen, dass er die von mir citirte Methode nicht genügend kennen gelernt hat.

Eine absolute Abscheidung des Eisens ist ausserdem gar nicht nöthig. In Proben, die nur bis 4 % Eisen enthalten, hat man nicht nöthig dasselbe abzuscheiden, da so wenig durch Ammoniak gefälltes Eisenoxydhydrat nach Beendigung der Elektrolyse frei von Nickel oder Kobalt ist. Wie die als Beispiel gewählte Speise, so werden auch andere Hüttenproducte behandelt.

Hat man den Kobalt-Nickel-Gehalt in einem durch Säuren nicht zersetzbaren Erz zu bestimmen, so schliesst man im Porzellantiegel mit kohlensaurem Natronkali auf und verfährt wie angegeben. Wer eine Muffel zur Verfügung hat, kann auch einfach 1 *g* nach Art der trocknen Probe beschicken und schmelzen, das Korn in Königswasser lösen etc. —

Die Möglichkeit eines Verlustes ist hierbei nicht ausgeschlossen, doch ist die Wahrscheinlichkeit desselben sehr gering.

Ueber die Ausführung der Kupfer-Elektrolyse habe ich nichts zu sagen nöthig, da dieselbe s. Z. in dieser Zeitschrift (**11**, 1, auch **14**, 359) von der Mansfelder Ober-Berg- und Hütten-Direction ausführlich beschrieben worden ist.

Ich komme nun zum zweiten Theile meines Themas, nämlich der Ausnutzung der Vortheile, welche die Elektrolyse bei analytischen Arbeiten gewährt.

Hat irgend ein zu analysirendes Product, Mineral oder dergl. Kobalt, Nickel, Kupfer, so bringt man es in Lösung, dampft ab, filtrirt die Kieselerde ab, und leitet Schwefelwasserstoff ein. Erfolgt dies langsam in die kalte Lösung, so kann man genau erkennen, wann alles Kupfer ausgefällt ist. Das Schwefelkupfer flockt sich nämlich alsdann gut ab, und lässt die darüber stehende Flüssigkeit, wenn man sie gegen das Licht hält, klar erscheinen. Auf diese Weise kann man das Kupfer vom Arsen ziemlich scharf trennen. Das Schwefelkupfer wird durch rasches Filtriren auf ein feines Filter gebracht, und Filter mit Niederschlag sofort in ein Becherglas geworfen um darin mit Salpetersäure übergossen zu werden. Ist die Oxydation und Lösung bei aufgedecktem Uhrglase unter Anwendung von Wärme erfolgt, so dampft man zur Trockne, nimmt mit 20 *cc* Salpetersäure auf, verdünnt mit Wasser auf

200 *cc* und setzt das Glas, ohne das zerstörte Filter abfiltrirt zu haben, zur elektrolytischen Ausfällung des Kupfers an die Batterie. Da bei einem geringen Arsengehalt das Kupfer niedergeschlagen ist, bevor das Arsen anfängt den Platinkegel schwarz zu färben, so wird die Kupferprobe absolut genau, und die von Kupfer freie Flüssigkeit kann zur Arsenabscheidung mit dem ersten Filtrate vereinigt werden, nachdem sie durch Abdampfen von der Salpetersäure befreit worden ist. In der vereinigten warmen Lösung wird nun mit Schwefelwasserstoff das Arsen vollständig ausgefällt, filtrirt, oxydirt und als arsensaure Ammon-Magnesia niedergeschlagen. Ist viel Eisen vorhanden, so wird dasselbe als basisch essigsaures Eisenoxyd abgeschieden und in verdünnter Salzsäure gelöst. Zeigt sich bei der elektrolytischen Ausfällung des Kobalts und Nickels noch etwas Eisen, so wird dies nach beendigter Elektrolyse abfiltrirt, in Salzsäure gelöst und mit der Hauptmenge vereinigt. Die alkalischen Erden können nun nach Entfernung von Kobalt und Nickel bequem bestimmt werden.

Zink ist das einzige Metall, welches die directe Abscheidung des Kobalts und Nickels nicht zulässt. Man muss daher das Zink aus essigsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff als Schwefelzink abscheiden, und kann dann nach dem Eindampfen und Aufnehmen mit Wasser und Schwefelsäure aus ammoniakalischer Lösung Kobalt-Nickel fällen. Die Trennung des Kobalt-Nickels von Mangan und Thonerde kann direct vorgenommen werden.

Das Scheiden des Kupfers von den Metallen der fünften und sechsten Gruppe erfolgt von Arsen durch Vorfällen wie bereits erwähnt; ist Antimon da, so wird dasselbe durch Eindampfen mit Salpetersäure und nochmaliges Eindampfen als antimonsaures Antimonoxyd abgeschieden, und beeinträchtigt so die Elektrolyse nicht. Blei scheidet sich zwar am positiven Pol als Bleisuperoxyd ab, doch ist es rathsam bei sehr viel Blei dasselbe durch Eindampfen mit Schwefelsäure und Alkoholzusatz abzuscheiden, und dann das Kupfer elektrolytisch zu bestimmen. Auf diese Weise hat man auch das Blei direct in bestimmbare Form gebracht. Silber ist selten in grösserer Menge vorhanden, Spuren aber, welche sich mit dem Kupfer anlegen, kann man vernachlässigen. Sollte der Silbergehalt bedeutender sein, so muss man ihn mit Salzsäure abscheiden.

Wismuth muss erst als basisches Chlorwismuth abgeschieden werden. Die Anwendung des unangenehmen Schwefelammoniums ist in dem

bis jetzt Gesagten ausgeschlossen gewesen, was nur erwünscht sein kann bei analytischen Arbeiten.

Ich glaube nun so viel angeführt zu haben, dass zu erkennen ist wie nützlich die Elektrolyse, und namentlich die richtige Benutzung und Einstellung derselben in den Gang vieler Analysen, sein kann. Ein sehr rasches Arbeiten ist mit ihrer Hülfe oft möglich. Beispielsweise habe ich oft in 2 Tagen eine genaue Analyse von Producten gemacht, welche aus Kobalt, Nickel, Kupfer, Kieselerde, Eisen, Kalk und Sauerstoff bestanden. Die Analysen derartiger Producte stimmten meist fast genau auf 100.

Möchten diese Zeilen zur Verbreitung der Anwendung der Elektrolyse auffordern, damit durch grössere Betheiligung an diesen Arbeiten noch mehr Vortheile und Fortschritte hinsichtlich der Bestimmung weiterer Elemente auf elektrolytischem Wege erlangt werden.

Braubach a./Rhein, im Juni 1879.

Ein neuer Schüttelapparat.

Von

V. Schwarzenbach
in Bern.

(Hierzu Fig. 1—3 auf Taf. VII.)

Da alle chemischen Wechselwirkungen zwischen heterogenen Materien von dem directen Contacte ihrer Molecüle abhängig sind, so ist augenfällig, dass mit der Vermehrung der Berührungspunkte nothwendig der schnellere Verlauf der betreffenden Vorgänge oder die Intensität derselben im innigsten Zusammenhange steht; in der That zielen ja eine sehr grosse Zahl von Operationen, welche in unsern Laboratorien behufs Einleitung chemischer Processe vorgenommen werden, wie Zerkleinern und Pulverisiren, sogar Schmelzen und Vergasen, auf nichts anderes als die Multiplication der Berührungspunkte ab, und es lag deshalb nahe, ein neues Mittel oder wenigstens eine neue und bequemere Form als die bisher dafür im Gebrauche stehenden zu suchen, um den möglichst innigen Contact zwischen den in chemische Beziehung zu setzenden Körpern herbeizuführen. Ich erinnerte mich bei Gelegenheit dieser Reflexionen an ein Experiment, welches Schönbein bereits im

Jahre 1848 durchgeführt hatte, darin bestehend, dass fein zertheiltes metallisches Blei und braunes Bleihyperoxyd, beide in Wasser suspendirt, durch blosses Schütteln in der Kälte in eine gleichförmige Masse von blättrigem Oxyde übergeführt wurden, zugleich aber auch an den Umstand, dass diese Arbeit eine äusserst mühsame und zeitraubende war, indem bei irgend erheblicher Quantität des Materiales das heftige Schütteln des Gefässes in der Hand wochenlang fortgesetzt werden musste. Das Verlangen und das Bedürfniss selbst, für eine grössere Reihe von chemischen Processen die bisher dazu nöthige Wärmebewegung auszuschliessen und durch innigen Contact zu ersetzen, im Zusammenhange mit der Thatsache, dass gegenwärtig wohl in jedem Laboratorium mit geringem Kostenaufwande ein kleiner Wassermotor angebracht werden kann, welcher als bewegende Kraft unausgesetzt, auch während der Nacht, mechanische Arbeiten zu verrichten im Stande ist, führten mich zur Construction des nachstehenden, durch den hiesigen Mechaniker Steinemann nach meinen Angaben ausgeführten Apparates, dessen Abbildung auf Taf. VII wohl wenig Erläuterung bedarf.

Der kleine Wassermotor ist an der Wand befestigt und setzt eine eiserne Welle in Rotation, an welcher sich einige Transmissionsscheiben befinden, deren Treibriemen sich zu denjenigen meines Schüttelapparates begeben, um dort die beiden Träger a und b (Fig. 1), ersteren in verticaler, letzteren in horizontaler Richtung in heftige Bewegung zu versetzen. Die Fig. 2 zeigt die Vorrichtung im Querschnitte, Fig. 3 in seitlichem Aufrisse. Mittelst der beiden Schrauben c, c (Fig. 1), welche an ihren innerhalb der Träger endenden Körpern Brettchen tragen, ist es möglich gemacht, Gefässe von sehr verschiedenen Dimensionen so zu befestigen, dass sie auch durch die heftigste Bewegung nicht hinausgeworfen werden können, immerhin bleibt es, für Glasgefässe wenigstens, zweckmässig, zwischen diesen Brettchen und die Gefässe noch dicke Filzplatten einzuschieben, wodurch ein viel festeres Anziehen der Schrauben gestattet wird.

Zur Erreichung des Zweckes innigsten Contactes, wohl auch von Friction im allgemeinen, hätte nun die verticale Bewegung genügt, wie man sich derselben denn auch zur Erzielung physikalisch-chemischer Effecte, wie beim Roth-Schütteln des schwarzen Schwefelquecksilbers, an Sägemühlen schon oft genug bedient hatte; allein ich musste darauf gefasst sein manche der durchzuführenden Processe von Gasentwicklung begleitet anzutreffen, so dass die fortwährende Ableitung des Gases noth-

wendig werden konnte, wenn nicht durch zu hohen Druck die Gefahr des Platzens von Gefässen eintreten sollte. In dessen Folge erschien mir nun auch eine horizontale Bewegung wünschenswerth, um bei Anwendung eines seitlich tubulirten Gefässes mittelst eines langen und dünnen Kautschukschlauches, dessen freies Ende keiner Mitbewegung ausgesetzt war, Gase in beliebige Recipienten überzuführen. Es ist nun im höchsten Grade einfach, durch Regulirung des Wasserzuflusses in den Motor, den Apparat die beiden Bewegungen gleichzeitig oder getrennt in den verschiedensten Abstufungen der Geschwindigkeit ausführen zu lassen und zwar von langsamer Taktbewegung an bis zu einer Schnelligkeit, welche die Gefässe kaum mehr deutlich erkennen lässt.*) Die höchst mögliche Leistung verlange ich jedoch nie, schon weil Boden und Wände des Raumes zu heftig dadurch mit erschüttert werden; zu allen, seit zwei Jahren mit dieser Vorrichtung durchgeführten Arbeiten wurde der Wasserzufluss so regulirt, dass ein Gefäss 300 Schwingungen in der Minute machte.

Es lag mir nun in erster Linie daran, zu erfahren, ob durch diese immerhin ziemlich heftige Bewegung und damit verbundene Reibung von Flüssigkeiten an den Gefässwänden, eine erhebliche Temperaturerhöhung in denselben eintrete, so dass unter Umständen bei Beurtheilung von chemischen Vorgängen derselben Rechnung getragen werden müsse. Es wurden deshalb in zwei Literflaschen je $^3/_4$ Liter Wasser gefüllt und mit eingesetzten Thermometern obiger Geschwindigkeit in beiden Richtungen unterworfen, nach einer Stunde des Schüttelns waren beide Thermometer um 1° C. gestiegen und blieben von da an stationär, so dass ich von dieser Seite nichts Störendes zu befürchten hatte und auch nie beobachtet habe.

Gleich im Anfange der Function meines Apparates stiess ich auf einen wesentlichen Irrthum, welcher, da doch hin und wieder Jemand denselben theilen könnte, hier angeführt werden mag. Ich hatte nämlich vorausgesetzt, dass gesättigte Gaslösungen bei fortwährend heftigem Schütteln ihren Gasgehalt rasch vermindern und bald völlig verlieren würden, besonders menn man der Flüssigkeit noch feste Körper, z. B. Glaspulver beimischte und hatte auf diese Supposition bereits gewisse Pläne gegründet: allein weder Chlorwasser noch andere Lösungen gaben

*) Wir haben in Bern in der städtischen Wasserleitung einen Druck von 6 Atmosphären zur Verfügung.

mehr als einige Blasen in mein Eudiometerrohr ab, das Volum de selben entsprach ungefähr der Quantität atmosphärischer Luft, welcl dagegen ausgetauscht werden konnte; nachher verhielt sich die Flüssi keit wie destillirtes Wasser. Offenbar spielt hier die sich stets e neuernde Oberfläche der Flüssigkeit eine Rolle.

Es mag nun die Anführung einiger praktischer Beispiele genüge um zu zeigen, in welchen Richtungen der Apparat benutzt werden kan und welche grossen Vortheile in Betreff der Zeit-, Wärme- und Arbeit ersparnisse derselbe bietet.

1. $^{1}/_{4}$ Liter Nitrobenzol mit Zinkstaub und etwas Kalilauge geschü telt war nach 20 Minuten vollständig in Anilin verwandelt, we ches direct abdestillirt werden konnte.
2. Nitrobenzol mit Zinkstaub längere Zeit geschüttelt färbt sic dunkelroth und enthält dann Azobenzol.
3. Reine krystallisirte Harnsäure mit Bleihyperoxyd und Wasser g schüttelt. Das Dioxyd wurde bald hell und völlig zu Monoxy Das abfiltrirte Wasser der Verdunstung auf dem Wasserbade übe lassen, lieferte ein Gemenge von schönen Harnstoff- und Allantoi krystallen; als das rückständige Oxyd mit sehr verdünnter warm Salpetersäure ausgezogen wurde, krystallisirte beim Erkalten de selben oxalsaures Blei. Dieser Vorgang ist bekanntlich bisher n in der Siedehitze durchgeführt worden.
4. Bleihyperoxyd und metallisches Zink in äquivalenten Mengen m Wasser geschüttelt verwandelt sich in wenigen Minuten in ei Gemenge beider Oxyde.
5. Rothes Blutlaugensalz in alkalisch gemachter Lösung mit metall schem Quecksilber. Nach kurzer Zeit ist kein rothes Salz meh vorhanden, sondern nur gelbes; ein Theil des Quecksilbers ist i schwarzes Oxydul verwandelt.
6. Die quantitativen Verhältnisse voriger Mischung so abgeänder dass die Ferridverbindung im Ueberschuss vorhanden ist, liefer ein schön rothes Pulver, welches aber kein Quecksilberoxyd ist, son dern mit Salzsäure grün wird und dann einen tief blauen Körpe absetzt; in Lösung befinden sich Quecksilber und Eisen zusammen Ich bin noch mit dem Studium dieses Körpers beschäftigt.



In ähnlicher Weise sind bereits hunderte von chemischen Processe welche wir ohne Zuhülfenahme von Wärme nie ausgeführt haben, be gewöhnlicher Temperatur und in verhältnissmässig kurzer Zeit ohn

weitere Bemühung des Chemikers effectuirt worden. Die Aufzählung derselben würde den Raum dieser Zeitschrift viel zu sehr in Anspruch nehmen, weshalb ich mich mit obigen Anführungen und der Beschreibung des Apparates begnüge um mich in Zukunft darauf berufen zu können.

Nachträglich mag noch, und zwar ausdrücklich, hervorgehoben werden, dass mein kleiner Wassermotor ausser dieser Leistung noch manche andere zu übernehmen hat, er bringt z. B. durch die stetige Bewegung eines Ventilators in einem gewöhnlichen Windofen eine Hitze hervor, welche mir gestattet compactes Mangan abzuschmelzen, die Horizontalbewegung schüttelt Siebe mit etc., kurz, ich bin in der Lage, einen solchen Motor allen Laboratorien, welche die kleine Ausgabe von ca. 300 Francs nicht zu scheuen brauchen, angelegentlichst zu empfehlen.

Bern, den 8. Juni 1879.

Ueber die Entdeckung und Bestimmung der salpetrigen Säure im Trinkwasser, in Säuren etc. — I. Mit Metadiamidobenzol, II. mit Jodkalium.

Von

Albert R. Leeds.

I. Mit Metadiamidobenzol.

Diese Methode ist zuerst von P. Griess*) angegeben worden und wurde dann weiterhin von C. Preusse und F. Tiemann**) bearbeitet, um die Bedingungen festzustellen, unter welchen sie sich zur quantitativen colorimetrischen Bestimmung anwenden lässt.

Da sie also aus diesen Abhandlungen ganz bekannt ist, so liegt es nicht in meiner Absicht dieselbe hier nochmals zu beschreiben. Ich möchte jedoch auf den Umstand aufmerksam machen, dass die durch Metadiamidobenzol in angesäuerten Lösungen von Nitriten hervorgerufenen Farben in ihren Tönen denen verdünnter Caramellösungen sehr ähnlich sind.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. **154**, 333. — Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **11**, 625. — Diese Zeitschrift **17**, 369.

) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **11, 627. — Diese Zeitschrift **17**, 370.

Diese Beobachtung veranlasst mich die Griess'sche Reaction a Nitrite in derselben Weise anzuwenden, die ich früher für die Nes ler'sche Ammoniakreaction empfohlen habe.*)

Ich schlug damals vor, stets gleich hohe Flüssigkeitsschichten anz wenden und mittelst zweier Spiegel zu beobachten, mit welchen Schicht eines mit verdünnter Caramellösung gefüllten Hohlprismas ihre Färbung übereinstimmen.

Dieses Prisma wird durch Vergleichung mit den Farben, di Nessler'sches Reagens in Flüssigkeiten von bekanntem Ammoniakgeha hervorruft, ein für alle mal eingetheilt.

Da man auf die Anfertigung einer solchen bleibenden Scala gross Sorgfalt verwenden kann und weil für jeden Ammoniakgehalt eine gena entsprechende Stelle vorhanden ist, so kann man auf diese Weise vi befriedigendere Resultate erlangen, als nach der bisher üblichen Method Ausserdem ist die Zeitersparniss, namentlich wenn man häufig solch Ammoniakbestimmungen auszuführen hat, eine sehr beträchtliche.

In derselben Art und unter Benutzung desselben mit Caramellösun gefüllten Prismas kann man nun auch noch eine zweite Scala herstelle welche den Gehalt an salpetriger Säure angibt, auf den man aus de durch Metadiamidobenzol in einer unbekannten Lösung hervorgebracht Färbung schliessen kann.

II. Mit Jodkalium.

Bei der bekannten colorimetrischen Methode von Trommsdorff** wird das betreffende Trinkwasser mit Jodzinkstärkelösung und Schwefel säure versetzt, wodurch bei Gegenwart von salpetriger Säure Blaufärbun hervorgerufen wird.

Die dieser Färbung entsprechende Menge von salpetriger Säur findet man dadurch, dass man in destillirtem Wasser, welches mit de genannten Reagentien versetzt ist, mit Hülfe einer bekannten Lösun von salpetriger Säure genau denselben Farbenton herstellt.

Gewöhnlich gibt man die Reagentien gleichzeitig zu beiden Lösunge und lässt diese nebeneinander stehen, damit, soweit es möglich ist dieselben Umstände auf sie einwirken.

Und es ist in der That von wesentlicher Bedeutung, dass beid

*) Diese Zeitschrift **17**, 276.

) Diese Zeitschrift **8, 358.

in ganz gleicher Weise und gleich lange der Luft und dem Lichte (von gleicher Intensität) ausgesetzt werden.

Im Folgenden habe ich mir zur Aufgabe gemacht, die Wichtigkeit und Nothwendigkeit dieser Vorsichtsmaassregeln darzuthun.

Ich wurde auf diesen Gegenstand zuerst aufmerksam bei Gelegenheit einer früheren Untersuchung über die Art wie sich lösliche Jodide bei Gegenwart freier Säuren zersetzen. Ich habe dieselbe in dem Journ. of the Amer. Chem. Soc. Vol. I 1879 ausführlich veröffentlicht, so dass ich hier nur die Hauptresultate kurz anführen will.

Im Dunkeln wächst, bei freiem Zutritt der Luft und bei Anwesenheit gleicher Mengen freier Säure, die Quantität des in Freiheit gesetzten Jodes mit dem Gehalt an aufgelöstem Jodid.

Am Lichte wird unter sonst gleichen Umständen um so mehr Jod frei gemacht, je intensiver das Licht ist und je länger es einwirkt. Wenn aber die Luft gänzlich ausgeschlossen wird, so findet — selbst bei Temperaturen, die über dem Siedepunkt liegen und bei tagelanger Einwirkung des directen Sonnenlichtes — keine Zersetzung statt.

Nachdem ich so die Bedingungen festgestellt hatte, unter denen eine Zersetzung eintritt, erschien es mir wichtig, zu ermitteln, auf welche Art die Trommsdorff'sche colorimetrische Methode durch eine rein volumetrische Bestimmungsweise ersetzt werden könne.

Grenzen der Empfindlichkeit einer Jodzinkstärkelösung.

Bevor ich an die ebengenannte Aufgabe selbst herantrat, stellte ich folgende Vorversuche über die Empfindlichkeit einer Jodzinkstärkelösung und über die Geschwindigkeit an, mit welcher sie sich bei Gegenwart freier Säure im zerstreuten Tageslichte verändert. In neun Vergleichungsröhren meines »Farbenvergleichungsapparates« *) brachte ich je 100 *cc* Wasser, 1 *cc* Schwefelsäure (frei von salpetriger Säure) und 3 *cc* Jodzinkstärkelösung, welche auf 100 *cc* H_2O 20 *g* $ZnCl_2$, 5 *g* Stärke und 2 *g* ZnJ_2 enthielt. Die Reagentien waren im hiesigen Laboratorium dargestellt und vollkommen rein.

In diese neun Röhren gab ich 0,2 — 0,4 — 0,8 — 1,00 — 1,50 — 2,00 — 2,50 — 3,00 und 5,00 *cc* einer Lösung von salpetrigsaurem Kali, welche im Cubikcentimeter 0,01 *mg* N_2O_3 enthielt. Mit anderen Worten: in der ersten Röhre kamen 2 Theile, in der neunten 50 Theile

*) Diese Zeitschrift **17,** 276.

$N_2\Theta_3$ auf 100 Million Theile. Die Flüssigkeit in der letzteren färbt sich augenblicklich, die anderen nach folgenden Zeiträumen:

Mit 3,00 *cc* $N_2\Theta_3$-Lösung nach 10 Minuten.
» 2,50 » » » 15 »
» 2,00 » » » 18 »
» 1,50 » » » 50 »
» 1,00 u. 0,80 *cc* $N_2\Theta_3$-Lösung nach 1 Stunde.
» 0,40 » 0,20 » » » 1 » 50 Minuten.

In einer zehnten Röhre, die 100 *cc* $H_2\Theta$, 1 *cc* $H_2S\Theta_4$ und 3 *cc* Jodzinkstärkelösung, aber kein Nitrit enthielt, war nach 2 Stunden ebenfalls eine schwache Blaufärbung entstanden, die jedoch ebenso intensiv war als die, welche die 0,02 *mg* $N_2\Theta_3$ in der ersten Röhre hervorgebracht hatten.

Man ersieht aus dieser Zusammenstellung, dass sich die Reaction bei Wassern nicht mehr anwenden lässt, die mehr als 0,05 *mg* $N_2\Theta_3$ in 100 *cc* $H_2\Theta$ enthalten. Vielleicht ist 0,04 *mg* die oberste Grenze. Wasser mit höherem Gehalt an salpetriger Säure müssen erst verdünnt werden.

Auf der anderen Seite nimmt bei sehr verdünnten Lösungen die zur Zersetzung erforderliche Zeit nicht entsprechend dem Grade der Verdünnung zu, weshalb in diesen Fällen die Methode weniger genau wird.

Dies ist in noch höherem Maasse bei gewöhnlichen Trinkwassern der Fall, welche selten farblos sind und stets verschiedenartige Stoffe aufgelöst enthalten.

So beobachtete ich z. B., dass das Wasser des Passaic-Flusses, das nach einer mit Metadiamidobenzol ausgeführten Bestimmung 12 Theile $N_2\Theta_3$ in 100 Millionen enthielt, auf Zusatz von Jodzinkstärkelösung und Schwefelsäure selbst nach 8 Stunden noch unverändert war, während sich in derselben Zeit destillirtes Wasser, welches dieselben Reagentien, aber kein Nitrit enthielt, deutlich blau gefärbt hatte.

Apparat zur rein volumetrischen Bestimmung.

Wie sich aus dem Bisherigen ergibt, ist es sehr wünschenswerth, die Resultate, welche die colorimetrische Methode liefert, mit denen einer rein volumetrischen vergleichen zu können. Ich construirte zu diesem Zwecke folgenden Apparat:

Zwei Vergleichungsröhren wurden mit einer Einrichtung, ähnlich

der von Waschflaschen, versehen. Die Austrittsröhre der ersten liess sich auf- und abschieben, so dass man ihr Ende erforderlichen Falles bis an den Boden des Gefässes bringen konnte. In die erste Vergleichungsröhre brachte ich die Reagentien, in die zweite 100 *cc* der zu untersuchenden Flüssigkeit. Ich liess nun eine Stunde lang einen Strom von Kohlensäure zuerst durch eine Waschflasche mit Jodkaliumlösung, dann durch beide Vergleichungsröhren gehen und trieb endlich durch Niederschieben des Austrittsrohres die Reagentien aus dem ersten Gefäss in dass zweite. Auf diese Weise entfernte ich die aufgelöste Luft aus den Reagentien und dem zu untersuchenden Wasser, ehe ich dieselben zusammenbrachte.

Nun unterhielt ich noch 2 Stunden lang einen schwachen Kohlensäurestrom und titrirte dann die Flüssigkeit.

Der Grund, warum ich mit dem Titriren so lange wartete, war, dass ich auch Quantitäten von nur 2 Th. $N_2 \Theta_3$ in 100 Million Theilen vollständig Zeit lassen wollte, ihr Aequivalent Jodkalium zu zersetzen, was, wie aus dem Obigen hervorgeht, so lange dauert. Da die Luft hierbei gänzlich ausgeschlossen ist, so kann durch die blosse Einwirkung des Lichtes kein Jod frei gemacht werden und in der That lässt sich, selbst wenn die Vergleichungsröhren länger als 2 Stunden dem directen Sonnenlichte ausgesetzt werden, kein störender Einfluss auf die Resultate bemerken.

Beispiel: Ich brachte in die zweite Röhre 100 *cc* Wasser, die 0,05 *mg* $N_2 \Theta_3$ enthielten, in die erste 6 *cc* Jodzinkstärkelösung und 1 *cc* $H_2 S \Theta_4$. Nachdem die Luft völlig ausgetrieben war, liess ich die Reagentien übersteigen, leitete noch 2 Stunden Kohlensäure durch die Flüssigkeit, und titrirte hierauf mit unterschwefligsaurem Natron. Ich gebrauchte 0,032 *cc* = 0,160 *mg* J; theoretisch erforderlich waren

$$0{,}0334\ cc = 0{,}167\ mg\ J = 0{,}05\ mg\ N_2 \Theta_3.$$

Einfluss färbender Substanzen.

Die folgenden Versuche geben den Schlüssel zur Erklärung des Einflusses, den färbende Substanzen und organische Verunreinigungen auf die Zersetzung saurer Lösungen von Nitriten ausüben. Gleichzeitig geben sie uns aber auch die Mittel an die Hand diese Fehlerquellen bei Titrirungen mit Jodiden zu eliminiren.

Färbende Substanzen stören die Gleichheit der Bedingungen bei einer colorimetrischen Bestimmung, die doch grade in diesem Falle

besonders wichtig ist, weil sich solche Flüssigkeiten schon an und für sich unter dem Einflusse von Luft und Licht etwas verändern.

Alle färbenden Stoffe absorbiren mehr oder weniger die wirksamen Strahlen des Sonnen- und anderen Lichtes und folglich müssen die freiwerdenden Mengen von Jod sich entsprechend dem Gehalte an solchen Stoffen ändern.

Diese Absorption ist besonders gross bei gelben Lösungen, wie z. B. von Caramel, da dieselben namentlich die am meisten brechbaren Strahlen des Spectrums zurückhalten. Wenn diese fremden Körper nun ausserdem, dass sie gefärbt sind, auch noch Neigung haben, sich zu zersetzen und mit dem in der aufgelösten Luft enthaltenen Sauerstoff zu verbinden, so stören sie in zweifacher Hinsicht: 1) beeinflussen sie die Zersetzung, welche Jodide in saurer Lösung im zerstreuten oder directen Sonnenlichte erleiden, und 2) nehmen sie einen Theil des Sauerstoffs weg, welcher nöthig ist, damit diese Zersetzung eintreten kann. Die Reaction verläuft nämlich nach folgender Formel:

$$4\,MJ + 4\,HA + \Theta_2 = 4\,MA + 2\,H_2\Theta + 2\,J_2,$$

worin M ein einwerthiges Radical einer Basis und A das Radical einer einbasischen Säure ist. (Siehe meine Abhandlung «Einfluss des Lichtes auf die Zersetzung der Jodide», Journ. of the Amer. Chem. Soc. Vol. I. part. 3).

Belege. Die eben ausgesprochenen Behauptungen werden durch folgende Versuche bestätigt.

In 4 Vergleichungsröhren wurden je 1 *cc* Jodkaliumlösung (20 procentig), 1 *cc* $H_2S\Theta_4$, 100 *cc* H_2O und 0,05 *mg* $N_2\Theta_3$ gebracht und die Flüssigkeiten alsdann mit soviel Caramellösung versetzt, dass sie stark gefärbt waren. Alle 4 wurden eine Stunde lang dem Sonnenlichte ausgesetzt; durch zwei derselben leitete ich einen Strom von gewaschener Kohlensäure, während die beiden anderen in Berührung mit der freien Luft blieben.

Die Lösungen erforderten:

I.	0,95 *cc* $Na_2S_2\Theta_3$	=	1,4 *mg* $N_2\Theta_3$	dem Einflusse der Luft
II.	0,90 « «	=	1,35 « «	augesetzt.
III.	0,05 « «	=	0,099 « «	mit Kohlensäure be-
IV.	0,05 « «	=	0,099 « «	handelt.

Man sieht, dass selbst bei der Anwendung von Kohlensäure die gefundene Menge salpetriger Säure das Doppelte der angewandten betrug. Es erklärt sich dies daraus, dass die Lösungen vor ihrem Zu-

sammenbringen nicht durch einen Kohlensäurestrom von der aufgelösten Luft befreit worden waren. Als ich auch dies in dem oben beschriebenen Apparate that, stimmten die erhaltenen Resultate sehr gut mit den durch die Theorie verlangten überein.

Bei den in Berührung mit der Luft gebliebenen Lösungen war der Fehler enorm, da die gefundene Menge fast 30 mal zu gross ist. Aehnliche Resultate erhielt ich auch im zerstreuten Tageslichte, jedoch nur nach längerer Einwirkung.

Schlüsse. Aus diesen Resultaten sind folgende Schlüsse zu ziehen:

1. Wenn die zu titrirenden Flüssigkeiten farblos und frei von organischen oder unorganischen Stoffen sind, welche den Gehalt an aufgelöstem Sauerstoff verändern können, so kann die Bestimmung nach der colorimetrischen Methode ausgeführt werden.

2. Sind die Lösungen gefärbt und enthalten sie organische oder andere Substanzen, die im Stande sind Sauerstoff zu absorbiren, so muss man, um gute Resultate zu erhalten, die Luft völlig aus denselben entfernen und es empfiehlt sich dann eine rein volumetrische Bestimmungsart.

In Bezug auf 1 erinnere ich daran, dass die colorimetrische Bestimmung um so weniger genau wird, je mehr man sich der unteren Grenze der Reaction nähert, was von der Schwierigkeit herrührt, in sehr verdünnten Lösungen einen ganz gleichmässigen Verlauf der Reaction zu bewirken, wenn dieselben Jodide in Gegenwart freier Säure enthalten und in ihrer Färbung und Zusammensetzung nicht absolut identisch sind.

Zu 2 bemerke ich, dass es um so mehr von Nutzen sein wird eine Methode zu besitzen, welche eine Bestimmung von Nitriten im Trinkwasser auch bei Gegenwart färbender Substanzen und möglicherweise auch gewisser Classen von organischen Verunreinigungen erlaubt, als sich diese färbenden Substanzen nicht immer dadurch entfernen lassen, dass man, um sie mit niederzureissen, einen unlöslichen Niederschlag erzeugt.

Ueber den Concentrationsgrad, bei welchem die Zersetzung löslicher Jodide bei Gegenwart freier Säuren durch den Abschluss der Luft nicht mehr verhindert wird.

Um diese Frage zu erledigen, wandte ich Lösungen von Jodiden und freier Säure von stets wachsender Concentration an, bis ich einen

Punkt erreichte, bei welchem, auch wenn jede Spur von Luft au sorgfältigste entfernt war, Zersetzung eintrat. Die Reagentien wurd in die erste, die Jodide in die zweite Vergleichungsröhre des oben b schriebenen Apparates gebracht. Nachdem dann durch andauernd Durchleiten von Kohlensäure alle Luft aus beiden ausgetrieben wa wurden die Reagentien durch Uebersteigenlassen mit dem Jodid zusamme gebracht. Beim ersten Versuche wandte ich 1 *cc* Jodkaliumlösun (10 %) + 5 *cc* H_2O und 1 *cc* H_2SO_4 (chemisches Aequivalent von 1 Jodkaliumlösung) + 5 *cc* H_2O an. Nach Entfernung der Luft stand die Lösungen eine Stunde im zerstreuten und eine halbe Stunde i directen Sonnenlicht, während welcher Zeit ein schwacher Kohlensäur strom durch dieselben ging. Beim Oeffnen und Zusetzen von Stärk trat keine Färbung ein.

Einen zweiten Versuch stellte ich mit denselben Lösungen a nur dass ich sie statt auf 1 : 100, jetzt nur auf 1 : 20 verdünnte. I setzte sie eben so lange wie die ersten dem zerstreuten und direct Sonnenlichte aus.

Die Flüssigkeit zeigte vor dem Zusatz von Stärke keine Aenderu der Farbe, nach demselben aber wurde sie braunroth. Diese Ve bindung hatte aber ein durchaus verschiedenes Aussehen von der, welc man unter gewöhnlichen Umständen durch Vereinigung von freiem J mit Stärke erhält.

Dritter Versuch. In der ersten Röhre waren 5 *cc* Jodkaliumlösu (10 %) + $2^1/_2$ *cc* H_2O, in der zweiten 5 *cc* H_2SO_4 + $2^1/_2$ *cc* H_2O — mit anderen Worten, es war jetzt nur auf 1 : 10 verdünnt. Nachde das directe Sonnenlicht $1^1/_2$ Stunden eingewirkt hatte, wurden sie m Stärke zusammengebracht, wodurch derselbe braunrothe Niederschla entstand.

Vierter Versuch. Es wurde kein Wasser sondern statt dess $2^1/_2$ *cc* Stärkewasser und dieselben Mengen Schwefelsäure und Jodkaliu angewandt. Nach Entfernung der Luft wirkte das zerstreute Tage licht 1 Stunde und das directe Sonnenlicht $1^1/_2$ Stunden ein, ohne da sich vor der Vereinigung der Flüssigkeiten in einer der Vergleichung röhren eine Veränderung bemerken liess. Nach dem Uebersteigen bilde sich augenblicklich der braunrothe Niederschlag. Beim Zusatz v unterschwefligsaurem Natron verschwand die Färbung, dieselbe schi demnach durch Jod oder Jodwasserstoffsäure hervorgerufen zu se Als ich den Niederschlag auf einem Filter sammelte und auswusc

wurde er blau und zeigte alle Eigenschaften der gewöhnlichen Jodstärke.

Fünfter Versuch. Schliesslich löste ich 10 *g* KJ in 30 *cc* Stärkewasser und brachte 20 *cc* dieser Lösung in die erste und 10 *cc* concentrirter Schwefelsäure in die zweite Vergleichungsröhre und behandelte beide mit Kohlensäure. Ich setzte sie nun dem directen Sonnenlicht aus. Nach wenigen Minuten zeigte die erste Vergleichungsröhre eine braune Färbung und nach mehreren Stunden hatte sich ein carminrother Niederschlag gebildet. Als ich denselben hatte über Nacht stehen lassen, war er zwar noch vorhanden, über ihm hatte sich aber ein zweiter von dunklerer Farbe abgesetzt. Nachdem ich durch beide Niederschläge 6 Stunden lang im Sonnenlicht Kohlensäure geleitet hatte, waren sie wieder verschwunden und es liess sich nur die ursprüngliche braune Färbung bemerken. Ich erinnere daran, dass während dieser ganzen Zeit das Jodid und die Stärke noch nicht mit der Schwefelsäure vermischt worden waren. Als ich dies schliesslich that, trat sofort Zersetzung ein und es wurde eine grosse Menge von Jod frei.

Daraus folgt:

1. Bei Abschluss der Luft und in Gegenwart von Kohlensäure zersetzt sich eine angesäuerte Jodkaliumlösung, wenn ihre Concentration einen gewissen Grad (zwischen 1 : 3 und 1 : 10) erreicht hat.

2. Bei diesen Versuchen wurde eine Verbindung der Stärke erhalten, welche nach ihrem Verhalten zu Reagentien, besonders aber weil sie sich bei Sauerstoffaufnahme blau färbt, sehr wahrscheinlich eine Verbindung der Stärke mit hydrojodiger Säure ist.

Ich würde den Körper gerne näher untersucht haben, aber es war zu schwierig denselben zu isoliren, weil er bei der Berührung mit Luft sofort in gewöhnliche Jodstärke übergeht.

Ueber Filtrirpapier und Filtriren.

Von

K. Kraut.

Seit länger als einem Jahrzehent sind die Chemiker bestrebt gewesen, die Arbeit des Filtrirens und Auswaschens abzukürzen, entweder nach Bunsen's Vorgange durch Erhöhung der Druckdifferenz zwischen

der oberen und unteren Fläche der zu filtrirenden Flüssigkeit, o
durch Ersatz der gebräuchlichen Vorrichtungen durch Filterscheib
mit Heber, Conus, Glaswolle oder dergleichen. Trotz der grossen E
folge, welche diese Bestrebungen gehabt haben, namentlich der a
ihnen hervorgegangenen allgemeinen Einführung der Wasserluftpump
in den Laboratorien, scheint es mir nicht unnütz, darauf hinzuweis
dass man auch auf anderem Wege eine überraschende Abkürzung d
Filtrirens und Auswaschens erreichen kann, nämlich dadurch, dass m
der Beschaffenheit des Filtrirpapiers und der Trichter die volle Au
merksamkeit zuwendet.

Zunächst der Beschaffenheit des Filtrirpapiers. H
man unter den zugänglichen Papiersorten diejenigen ausgewählt, der
Aschengehalt vor und nach dem Auswaschen mit Salzsäure die g
wünschte Grenze nicht überschreitet, so ist die Gleichmässigkeit u
Durchlässigkeit des Papiers einer Probe zu unterziehen. Aus spät
anzuführenden Gründen wende ich zu diesen Proben stets ein u
denselben Trichter und glatt anliegende Kreisfilter von 96 *mm* Durc
messer an. Bei solchen Filtern gebrauchten 500 *cc* vorher filtrirte
destillirtes Wasser bei drei Versuchen mit dem

Papier Nr. 1: $4^3/_4$, 4 und $4^1/_2$ Minuten.

Vieles deutsche Papier ist ungleichmässig, ohne dass man dies
äusserlich zu erkennen vermag. 500 *cc* Wasser gebrauchten bei de

Papier Nr. 2: $14^3/_4$, $20^1/_2$, 15, 17, 18, $19^1/_2$ Minuten.

Papier Nr. 3: 10, 16, $9^1/_2$, 13 Minuten.

250 *cc* Wasser bei dem

Papier Nr. 4: $18^1/_2$, 24, 27 Minuten.

Ist die gleichartige Beschaffenheit des Papiers festgestellt, s
kommt noch in Frage, ob die durch Aufquellen der Papierfaser en
stehende Verlangsamung des Filtrirens früher oder später eintritt un
wie gross der dadurch bewirkte Zeitverlust ist. Auch in dieser Be
ziehung zeigen sich erhebliche Unterschiede. Durch ein und dasselb
Filter von 96 *mm* Durchmesser filtrirten bei dem

Papier Nr. 1

die	1.	2.	3.	4.	5.	fünfhundert *cc* Wasser
in	4	5	$5^1/_2$	6	7	Minuten.



Die 6. fünfhundert *cc*, nachdem das Filter eine Stunde mit Wasse
angefeuchtet gestanden hatte, in 8 Minuten. Im Ganzen hatte als
dieses Filter in $35^1/_2$ Minuten 3 *l* Wasser durchfliessen lassen. Dagege

filtrirten durch ein Filter vom Papier Nr. 2 nach einander je 500 *cc* in 19,5, 29,3 und 40 Minuten, und ein Filter vom Papier Nr. 5 liess in den

1.	2.	3.	4.	zehn Minuten
475	245	198	170 *cc*	hindurchfliessen.

Wie man sieht erfüllt nur Papier Nr. 1 alle Anforderungen. Es ist ein dänisches Büttenpapier, dessen Bezug ich der gütigen Vermittlung meines Freundes Dr. S. M. Jörgensen in Kopenhagen verdanke. Dimensionen 485 und 590 *mm*, Aschengehalt 0,37 %, nach dem Ausziehen mit Salzsäure 0,10 %, Durchschnittsgewicht eines Filters von 96 *mm* 0,36 *g*; Preis in Hannover *) 2 Mark pro Buch. Nr. 2 ist ein ebenfalls noch sehr brauchbares, billiges, deutsches Büttenpapier, Dimensionen 400 *mm* Quadrat, Aschengehalt 0,28 %, nach dem Ausziehen mit Salzsäure 0,13 %, Durchschnittsgewicht eines Filters von 96 *mm* 0,45 *g*; Preis in Hannover 9 Mark oder bei grösseren Dimensionen 10 Mark (365 und 460) und 12 Mark (440 und 560 *mm*) pro Ries. Doch ist der Aschengehalt dieser deutschen Büttenpapiere nicht in jedem Ries derselbe, einzelne Bestimmungen haben bis zu 1,1 %, nach dem Ausziehen mit Salzsäure 0,35 % Asche ergeben.

Will man mit möglichster Zeitersparniss filtriren, so genügt es nicht, dass der Trichter genau den richtigen Winkel hat und sich das Filter glatt ohne Luftblasen an denselben anlegt. Es muss auch die Pfeife des Trichters die richtige Weite haben, sie darf sich nicht ausbauchen oder nach unten hin verjüngen und muss ohne Einschnürung mit dem oberen Theile des Trichters verbunden sein. Als unter Anwendung des Papiers Nr. 1 drei Trichter mit dem früher benutzten Normaltrichter verglichen wurden, gebrauchten 500 *cc* Wasser bei dem

Normaltrichter **)	Trichter Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	
$4\frac{1}{2}$	$7\frac{1}{2}$	16	17	Minuten

zum Hindurchfliessen. Es kann also der Fehler des Trichters so erheblich werden, dass er die Vorzüge des besseren Papiers aufwiegt.

In den Laboratorien der Fabriken, der Handelschemiker, der agrikulturchemischen Versuchsstationen ist der Analytiker gezwungen, zahlreiche analytische Bestimmungen neben einander in Arbeit zu nehmen

*) Bei Fr. Rieckmann, von welchem auch die übrigen Filtrirpapiere zu beziehen sind.

**) Aus der Glashütte Schildhorst, Station Freden, Hannov. Staatsbahn. Länge der Pfeife 51 *mm*, lichte Weite 5 *mm*.



und selten in der Lage die Wasserluftpumpe regelmässig zur Anwe dung zu bringen. Verfügt er dagegen über Filtrirpapier und Tricht von bester Beschaffenheit, so geht aus ihrer Benutzung eine Abkürzu der Arbeitszeit hervor, die es z. B. ermöglicht, das übliche sechzeh malige Auskochen des schwefelsauren Baryts, einschliesslich des Al sitzens, Abfiltrirens und Sammelns auf dem Filter in einer Stun fertig zu bringen. Ich wähle den schwefelsauren Baryt als Beispie um noch besonders hervorzuheben, dass das dänische Papier Nr. derartige pulverförmige Niederschläge, also auch oxalsauren Kalk, Kupfe rhodanür bei regelrechtem Filtriren völlig zurückhält.

Hannover, Juni 1879.

Ueber die Untersuchung der mineralischen Schmieröle.

Von

Dr. Osçar Brenken.

Die vielen in neuerer Zeit im Handel vorkommenden mineralische Oele, welche zum Schmieren der Maschinen, der Axen der Eisenbah Wagen u. s. w. angeboten werden und zur Verwendung kommen, werde von den einzelnen Chemikern auf die verschiedenste Weise untersuel und daher auch die verschiedensten Resultate erhalten.

Da ich fast täglich mit der Untersuchung dieser Oele betrau werde und auch theilweise verfolgen kann, wie die von mir untersuel ten Oele sich bewähren, so sehe ich mich veranlasst, die von mir ei geschlagene Art der Untersuchung mitzutheilen und zur Ausführung z empfehlen.

Die meisten mir vor Augen gekommenen Atteste über diese Mineral Schmieröle erstreckten sich auf die Angabe des spec. Gewichtes, de Temperatur, bei der sich entzündliche Dämpfe entwickelten, des Er starrungspunktes, des Verhaltens gegen Natronlauge und darauf, ob de wässerige Auszug frei von Schleim und Säure war.

So werthvoll diese Angaben auch sind, so geht doch nicht au ihnen hervor, ob etwa dem Oele ausgelaugte Theeröle, die sich ebenfall nicht mit Natronlauge verseifen lassen und sich überhaupt gegen dies sowohl in der Kälte, wie in der Wärme wie reines Mineralöl verhalten zugesetzt sind, oder ob vielleicht auch nur Theeröl vorliegt. Ferne

geht aus Untersuchungen der obigen Art nicht hervor, ob das Oel gut raffinirt und ganz frei von ungelösten Bestandtheilen ist. Die gewöhnliche Methode, das Oel auf einer klaren Glasplatte in äusserst dünner Schicht zu beobachten, genügt keineswegs um ungelöste Bestandtheile zu erkennen.

Ein gutes Mineralöl soll absolut frei sein von ungelösten Theilen; mögen dieselben bei ihrer Bestimmung auch nur einen geringen Procentgehalt aufweisen, sie genügen stets um Missstände hervorzurufen. Bei längerem Lagern der Oele schlagen sie sich auf den Boden nieder resp. wird das untere Oel nicht unbedeutend reichhaltiger an diesen Theilen. Ein Zertheilen durch die ganze Masse ist bei den meist ziemlich dickflüssigen Oelen fast nicht auszuführen und der Rest z. B. in einem Fasse, ist entweder nicht mehr zu verwenden oder aber es stellen sich, wie bereits bemerkt, bei der Verwendung Missstände ein. So z. B. ist ein solches Oel zum Schmieren der Axen der Eisenbahn-Wagen, bei denen das Oel meist durch Wollsauger auf die Axen gelangt, durchaus ungeeignet, da die Sauger in nicht zu langer Zeit ihren Dienst versagen müssen.

Ich will nun im Folgenden die Prüfungen angeben, die ich mit den Oelen anstellte und welche sich bis jetzt und so viel ich bei der Verwendung der Oele beobachten konnte, als ausreichend erwiesen haben.

1. Bestimmung des spec. Gewichtes.
2. Bestimmung der Temperaturen, bei denen sich entzündliche und andauernd brennbare Gase entwickeln.

   (Es ist dabei nicht zu übersehen, dass das Oel beim Erhitzen bis zu jenen Temperaturen nicht (oder doch nur sehr wenig) schäumen darf, es würde sonst zu vielen Verwendungen untauglich werden).
3. Bestimmung des Erstarrungspunktes.
4. Bestimmung der ungelösten Bestandtheile.
5. Verhalten gegen Natronlauge von 1,4 spec. Gewicht.
6. Verhalten gegen Salpetersäure von 1,45 spec. Gewicht.
7. Verhalten gegen Schwefelsäure von 1,53 spec. Gewicht.
8. Prüfung, ob der wässerige Auszug Schleim oder freie Säure enthält.

Bei der Art der Ausführung dieser Reactionen müssen nun auch gewisse Grenzen eingehalten werden, wenn man nicht zu verschiedenen Resultaten gelangen will.

Zur Bestimmung der Entzündungstemperaturen bediene ich mich eines Tiegels von Berliner Porzellan und zwar eines solchen von 6.4 *cm* innerem Durchmesser und 4.7 *cm* Tiefe. Derselbe wird mit dem zu untersuchenden Oele bis auf 1.2 *cm* vom Rande gefüllt und zum Erhitzen auf ein Sandbad gestellt. Hat das Oel die Temperatur, bei der man die Prüfung vornehmen will, erreicht, so nimmt man den Tiegel vom Sandbade weg und prüft mit einer kleinen Flamme, ob sich die Dämpfe entzünden. Hierbei ist zu bemerken, dass man sich hüten muss, die Flamme mit dem Oele selbst oder den Wandungen des Tiegels in Berührung zu bringen. Man nimmt zur Prüfung am besten eine kleine Gasflamme (aus einer ausgezogenen Glasspitze oder besser einem Porzellan- oder Thonröhrchen brennend) und bewegt dieselbe, indem man das Röhrchen über den Rand des Tiegels gehen lässt, einmal langsam über die Mitte der Oberfläche hin und zwar so, dass sich die Flamme gerade so viele Secunden darüber befindet, als der Tiegel Centimeter breit ist.

Ich habe bei den vielen auf diese Weise ausgeführten Untersuchungen gefunden, dass man den Entzündungspunkt bis auf 2° genau treffen kann, wenn man erst von 5 zu 5° prüft und in einer neuen Probe den Punkt genau von Grad zu Grad in der durch die Vorprüfung gefundenen engeren Grenze sucht. In den meisten Fällen reicht indess die Bestimmung von 5 zu 5° schon aus.

Die Bestimmung der ungelösten Bestandtheile geschieht durch Auflösen von 10 *cc* des zu untersuchenden Oeles in 10 *cc* Aether, Filtriren durch ein gewogenes Filter, Auswaschen mit Aether und Wägen des Rückstandes nach dem Trocknen.

Die Reaction mit Natronlauge wird auf folgende Weise ausgeführt. In ein graduirtes Reagirröhrchen füllt man etwa 5 *cc* Natronlauge von 1.4 spec. Gewicht, gibt 10 *cc* Oel hinzu, schüttelt stark, setzt das Röhrchen in ein Wasserbad und erhitzt. Nach einigen Minuten, jedenfalls aber beim Sieden des Wassers, muss die ganze zugesetzte Menge Natronlauge sich klar wieder abscheiden. Man nimmt nun, sobald die Natronlauge sich abgeschieden und das Wasser am Kochen ist, das Röhrchen aus dem Wasserbade, schüttelt die nunmehr heisse Mischung von neuem und stellt dann wiederum in das Wasserbad. Auch hierbei muss die Natronlauge sich wieder klar abscheiden und nach dem Erkalten darf sie keine Volum-Veränderung zeigen. Ich muss übrigens bemerken, dass die Reaction nur dann gut gelingt, wenn das Röhr-

chen ganz rein war; ist dasselbe an den Wandungen auch nur mit der geringsten Spur fettiger Substanz behaftet, so kann die Reaction nicht gelingen.

Beim Behandeln mit Salpetersäure von 1,45 spec. Gewicht darf keine, oder doch nur sehr schwache Temperaturerhöhung eintreten. Tritt eine starke Erhöhung ein, so lässt dies die Anwesenheit von ausgelaugten Theerölen vermuthen; unausgelaugte Oele werden schon bei der Behandlung mit Natronlauge erkannt. Man stellt zuerst eine Vorprüfung an, ob eine sehr starke Reaction eintritt, da sich hiernach die Grösse des Apparates richtet. Hat man bei der Vorprüfung erkannt, dass keine zu starke Reaction eintritt, so nimmt man ein graduirtes Röhrchen von 20 *cc*, füllt 7,5 *cc* Oel hinein und bringt dasselbe auf 15⁰ C. Nachdem ebenfalls die Salpetersäure auf 15⁰ C. gebracht ist, giesst man 7,5 *cc* von ihr zu dem Oele, schliesst mit einem Korkstopfen, der mit einem Thermometer versehen, und schüttelt stark. Ich bediene mich hierbei eines Thermometers, dessen Quecksilberkugel 15 *cm* vom Nullpunkte entfernt ist, damit man besser ablesen kann. Ist eine starke Reaction durch die Vorprüfung erkannt, so muss man ein grösseres Gläschen statt des Röhrchens anwenden, den Korkstopfen doppelt durchbohren und in die zweite Oeffnung ein offenes Glasröhrchen einsetzen, das man beim Schütteln mit dem Finger schliesst.

Bei der Reaction mit Schwefelsäure von 1,53 spec. Gewicht wendet man in demselben Röhrchen ebenfalls 10 *cc* Oel und 10 *cc* Schwefelsäure an und verfährt genau wie bei der Reaction mit Natronlauge. Die Schwefelsäure darf sich dabei nur hellgelb, nicht aber braun oder gar schwarz färben. Eine Braun- resp. Schwarz-Färbung würde mangelhafte Raffination anzeigen, oder aber auch die Anwesenheit von Theerölen, wenn beim Behandeln mit Salpetersäure eine starke Reaction eingetreten, ziemlich sicher beweisen.

Beim starken Schütteln mit Wasser muss sich letzteres klar wieder absetzen und darf nicht sauer reagiren. Sind Schleimtheile vorhanden, so scheidet sich das Wasser meist weisslich getrübt ab und selbst beim Filtriren durch dünnes schwedisches Filtrirpapier bleibt das Filtrat getrübt; nach längerem Stehen scheiden sich die trübenden Bestandtheile als eine schleimige Masse am Boden ab.

In der folgenden Tabelle stelle ich die Resultate einiger auf obige Weise ausgeführter Untersuchungen von Mineralölen zusammen:

	1.	2.	3.	4.	
1. Spec. Gewicht bei 15° C.	0,9038	0,8876	0,8922	0,9510	
2. Temperatur, bei der sich entzündliche Dämpfe entwickeln.	181° C.	206° C.	237° C.	200° C.	
3. Temperatur, bei der sich andauernd brennbare Dämpfe entwickeln.	220° C.	242° C.	280° C.	235° C.	
4. Schäumt beim Erhitzen.	nicht	nicht	nicht	nicht	s
5. Temperatur, bei der das Oel die Consistenz einer dicken Salbe annimmt.	— 5° C. (fast feste Masse, wurde bei + 4° C. noch nicht wieder flüssig)	— 2° C. (bei + 4° C. noch nicht wieder flüssig)	— 2° C. (bei + 4° C. noch nicht wieder flüssig)	— 5° C. (bei 0° C. wieder flüssig)	-
6. Verhalten gegen Natronlauge von 1,4 spec. Gew.	unangreifbar	unangreifbar	unangreifbar	nicht verseifbar; die Natronlauge aber schwach bräunlich gefärbt	un
7. Verhalten gegen Schwefelsäure von 1,53 sp. G. a) in der Kälte. b) in der Wärme.	a) Schwefelsäure bleibt farblos b) schwach bräunlich gelbe Färbung	a) farblos b) schwach bräunlich gelbe Färbung	a) farblos b) schwach bräunlich gelbe Färbung	a) Schwefelsäure wird schwarzbraun und zeigt an der Berührungsstelle Verkohlung	a) b) sta
8. Temperatur-Erhöhung beim Behandeln mit Salpetersäure von 1,45 spec. Gew.	von 15° C. auf 35° C.	von 15° C. auf 21° C.	von 15° C. auf 21° C.	von 15° C. auf 70° C. (nach dem Erkalten, über der Salpetersäure feste harzartige Masse)	vo au
9. Wässer. Auszug.	frei von Säure und Schleim	frei von Säure und Schleim	frei von Säure und Schleim	frei von Säure und Schleim	frei viel
10. Ungelöste Bestandtheile.	keine	keine	keine	0,065 % (auf Volumen bezogen). Schwarze graphitartige Masse.	0.41 ine Gr
11. Farbe a) im auffallenden b) im durchfallenden Lichte.	a) gelb und grünlich schimmernd b) goldgelb	a) dunkel grün b) braun	a) dunkel grün b) braun	a) grün mit einem Stich in's Gelbe b) braun	a) b)
12. Consistenz.	dünnflüssig	ziemlich dickflüssig	dickflüssig	dickflüssig	di

6.	7.	8.	9.	10.
0,8966	0,8770	0,8820	0,8990	0,8796
193° C.	150° C.	150° C.	133° C.	125° C.
223° C.	175° C.	200° C.	160° C.	152° C.
schwach	nicht	nicht	sehr schwach	nicht
— 5° C.)ei + 4° C. noch :ht wieder flüssig)	— 7° C.	— 5° C.	— 14° C. (dünne Salbe)	— 10° C.
unangreifbar	unangreifbar	unangreifbar	Natronlauge schwach gelblich gefärbt, sonst unangreifbar	Natronlauge schwach gelblich gefärbt, sonst unangreifbar
) gelblich braun) gelblich braun, der Berührungs- :elle Verkohlung: s Oel wird grünlich braun	a) stark gelbbraun b) dunkelbraun, an der Berührungsstelle starke Verkohlung	a) stark gelbbraun b) braun, an der Berührungsstelle schwache Verkohlung	a) stark gelbbraun b) braun, an der Berührungsstelle Verkohlung	a) stark gelbbraun b) stark gelbbraun, an der Berührungsstelle starke Verkohlung
von 15° C. auf 30° C.	von 15° C. auf 19° C.	von 15° C. auf 30° C.	von 15° C. auf 22° C.	von 15° C. auf 24° C.
frei von Säure, viel Schleim	frei von Säure und Schleim	frei von Säure und Schleim	frei von Säure und Schleim	frei von Säure und Schleim
keine	keine	keine	keine	0,05 % (graubraunes Pulver)
gelb und grünich schimmernd b) gelb	a) grün b) braun	a) grün b) braun	a) grün b) braun	a) grün b) braun
dünnflüssig	dünnflüssig	ziemlich dickflüssig	ziemlich dickflüssig	ziemlich dickflüssig

Die Oele 1 und 6 waren nach sechsmonatlicher Aufbewahrung i geschlossenen Gefässe durch Natronlauge nicht mehr unangreifbar. Na dem Abscheiden der Natronlauge zeigte sich an der Berührungsstel eine weissliche Emulsion. Das Oel 4 zeigte schon nach vierwöchen lichem Stehen an der Luft deutlich den Beginn der Verharzung.

Zum Schlusse muss ich nun noch bemerken, dass ich die Unte suchungs-Methode durchaus noch nicht als vollendet betrachte und m weitere Mittheilungen vorbehalte, und zwar namentlich über die Reacti mit Salpetersäure und die äusserst wichtige Bestimmung der Consiste der Oele.

Cöln, im Mai 1879.

Bildung von Stickoxydgas durch Zersetzung des Salpeters in der Glühhitze.

Von

A. Wagner.

Vor längerer Zeit bereits hatte ich nachgewiesen (Dingler's poly Journ. **200**, 120 u. diese Zeitschrift **11**, 91), dass Salpeter mit übe schüssigem Chromoxyd und kohlensaurem Alkali im Kohlensäurestro geglüht, unter Freiwerden von Stickoxydgas chromsaures Alkali liefer Der Vorgang lässt sich genau durch die Gleichung ausdrücken:

$$Cr_2 O_3 + 2 KNO_3 + K_2 CO_3 = 2 K_2 Cr O_4 + 2 NO + CO_2.$$

Diese Reaction geht so exact vor sich, dass sich sowohl aus de gebildeten chromsauren Alkali als auch aus dem freiwerdenden Stic oxyd die verwendete Salpetermenge ganz genau berechnen lässt. He Dr. Eder hat in dieser Zeitschrift **16**, 287 eingehende Versuche hie über veröffentlicht, auf deren Grund hin er diese zur Bestimmung de Salpetersäure verwendbare Methode als eine sehr genaue und leich auszuführende erklärt, welche auch bei Anwendung kleiner Menge zufriedenstellende Resultate gibt.

Zur Bestimmung der Menge des nach obiger Reaction gebildete Stickoxydes hatte ich (Dingler's polyt. Journ. **201**, 423 und diese Zeitschr. **11**, 314) vorgeschlagen, das Stickoxyd über durch Quecksilbe abgesperrter Normalnatronlauge aufzufangen und durch überschüssige Sauerstoff dasselbe in Salpetersäure zu verwandeln, welche von de

Normalnatronlauge aufgenommen wird und sich durch Titriren mit Normalschwefelsäure bestimmen lässt. Natürlich kann man das Volumen des gebildeten Stickoxydgases auch direct ablesen; es zeigen dann 219,2 *cc* Stickoxyd bei 0° und 760^{mm} Barometerstand 1 *g* KNO_3 an. So erhielt ich von 0,201 *g* reinsten Salpeters 44,37 *cc* Stickoxyd (reducirt auf 0° und 760 *mm* Barometerstand); hieraus würden sich 0,2024 *g* KNO_3 berechnen, somit 100,7 % statt 100 %.

Es war mir von Interesse zu ersehen, ob auch andere Metalloxyde, welche, wie Chromoxyd, unter gleichen Verhältnissen sich höher oxydiren können, durch Glühen mit Salpeter ähnliche Reactionen ergeben. Bei den hierzu angestellten Versuchen habe ich das Volumen des gebildeten Stickoxydgases nach Auffangen über Natronlauge unter den bekannten Vorsichtsmaassregeln abgelesen.

I. Verhalten eines Gemenges von überschüssigem Mn_3O_4 und kohlensaurem Alkali beim Glühen mit Salpeter im Kohlensäurestrom.

Das hierzu verwendete Manganoxyduloxyd war zuvor im offenen Platintiegel vor dem Gasgebläse heftig und anhaltend geglüht. Ein bedeutender Ueberschuss desselben wurde mit kohlensaurem Alkali und der abgewogenen Menge reinsten Salpeters innig gemengt und in eine Verbrennungsröhre gefüllt, in deren Ende doppeltkohlensaures-Natron gegeben war. Nachdem durch Erhitzen des letzteren alle Luft aus der Röhre verdrängt war, wurde das besagte Gemenge erhitzt und das gebildete Stickoxydgas über frisch ausgekochter Natronlauge aufgefangen. Während der Operation wurde durch vorsichtiges Erhitzen des doppeltkohlensauren Natrons ein regelmässiger Kohlensäurestrom unterhalten. Nachdem alles Stickoxydgas gesammelt war, wurde das Volumen desselben bestimmt und auf 0° und Normalbarometerstand reducirt.

Ich erhielt bei 3 Versuchen folgende Resultate:

Versuchs-Nr.	Verwendete Menge des KNO_3.	Volumen des erhaltenen NO.	Aus dem erhaltenen Volumen NO berechnen sich, da 219,2 *cc* NO 1 *g* KNO_3 anzeigen:	Statt 100 % KNO_3 berechnen sich aus dem erhaltenen Volumen des NO nur:
1	0,200 *g*	42,60 *cc*	0,192 *g* KNO_3	96,15 %
2	0,150 „	31,73 „	0,145 „ „	96,67 „
3	0,184 „	38,81 „	0,177 „ „	96,23 „

Wie hieraus ersichtlich, bleibt bei allen diesen drei Versuchen (erhaltene Volumen des Stickoxydgases um nicht ganz 4 % gegen (berechnete Menge zurück, so dass also der Stickstoff des Salpeters un besagten Umständen als Stickoxyd auftritt mit Ausnahme eines se kleinen Restes, welcher wohl salpetrige Säure gebildet haben wi: Dass das erhaltene Gas wirklich reines Stickoxyd war, liess sich lei(durch Zuleiten von Sauerstoff erkennen. Der Vorgang bei besagt(Processe lässt sich somit, wenigstens der Hauptsache nach, ausdrück durch die Gleichung:

$$3\,Mn_3\Theta_4 + 10\,KN\Theta_3 + 4\,K_2C\Theta_3 = 9\,K_2Mn\Theta_4 + 10\,N\Theta + 4\,C\Theta_2$$

oder vielleicht auch bei nicht zu hoher Glühhitze und bei stark(Ueberschusse von Manganoxyduloxyd durch:

$$6\,Mn_3\Theta_4 + 2\,KN\Theta_3 = 9\,Mn_2\Theta_3 + K_2\Theta + 2\,N\Theta.$$

Letztere Gleichung erscheint mir für besagten Fall deshalb wahrsche licher, weil ich bei den erwähnten drei Versuchen durch Auflösen (im Kohlensäurestrom erkalteten geglühten Gemenges in verdünnter N tronlauge nie eine grüne Lösung erhalten konnte, wie solche bei (Bildung von mangansaurem Alkali hätte auftreten müssen.

II. Verhalten eines Gemenges von überschüssigem $MnC\Theta_3$ und kohle saurem Alkali beim Glühen mit Salpeter im Kohlensäurestrom.

Hierbei wurde analog verfahren, wie in I. beschrieben. Ich erhi(bei 2 Versuchen folgende Resultate:

Versuchs-Nr.	Verwendete Menge des $KN\Theta_3$.	Volumen des erhaltenen $N\Theta$.	Aus dem erhaltenen Volumen $N\Theta$ berechnet sich:	Statt 100 % $KN\Theta$ berechnen sich a dem erhaltenen Volumen des $N\Theta$ nur:
1	0,184 *g*	35,6 *cc*	0,1624 *g* $KN\Theta_3$	88,4 %
2	0,203 „	37,76 „	0,1722 „ „	84,8 „

Bei dem ersten Versuche waren $^3/_4$ *g* $MnC\Theta_3$, bei dem zweit(2 *g* $MnC\Theta_3$ der angegebenen Salpetermenge zugesetzt.

Die erhaltene Menge an Stickoxydgas ist also bei Anwendung v($MnC\Theta_3$ eine relativ geringere als bei Anwendung von $Mn_3\Theta_4$, so da also ein grösserer Theil des Stickstoffes des Salpeters nicht als Stic oxyd auftritt. Im Wesentlichen lässt sich der Vorgang ausdrücken dur(die Gleichungen:

$$3\,Mn\,C\Theta_3 + 4\,KN\Theta_3 + K_2\,C\Theta_3 = 3\,K_2\,Mn\,\Theta_4 + 4\,N\Theta + 4\,C\Theta_2;$$

oder:

$$6\,Mn\,C\Theta_3 + 2\,KN\Theta_3 = 3\,Mn_2\,\Theta_3 + K_2\,C\Theta_3 + 2\,N\Theta + 5\,C\Theta_2.$$

III. Verhalten eines Gemenges von überschüssigem $Cu_2\Theta$ und kohlensaurem Alkali beim Glühen mit Salpeter im Kohlensäurestrom.

Das Kupferoxydul war bei Luftausschluss geglüht; es wurde verfahren wie bei I. erwähnt. Erhalten wurden folgende Resultate:

Versuchs-Nr.	Verwendete Menge des $KN\Theta_3$.	Volumen des erhaltenen $N\Theta$.	Aus dem erhaltenen Volumen $N\Theta$ berechnet sich:	Statt 100 % $KN\Theta_3$ berechnen sich aus dem erhaltenen Volumen des $N\Theta$ nur:
1	0,177 *g*	37,69 *cc*	0,1719 *g* $KN\Theta_3$	97,18 %
2	0,215 „	45,74 „	0,2086 „ „	97,02 „

In diesem Falle tritt also nur ein sehr kleiner Theil des Stickstoffes des Salpeters nicht als Stickoxyd auf. Der besagte Process verläuft somit fast ausschliesslich nach der Gleichung:

$$3\,Cu_2\,\Theta + 2\,KN\Theta_3 = 6\,Cu\,\Theta + 2\,N\Theta + K_2\,\Theta.$$

IV. Verhalten von überschüssigem $Cu_2\Theta$ beim Glühen mit Salpeter im Kohlensäurestrom.

Bei diesem Versuche war zum Unterschiede von III. das kohlensaure Alkali weggelassen worden; sonst wurde ebenso verfahren. Ich erhielt folgendes Resultat:

Versuchs-Nr.	Verwendete Menge des $KN\Theta_3$.	Volumen des erhaltenen $N\Theta$.	Aus dem erhaltenen Volumen $N\Theta$ berechnet sich:	Statt 100 % $KN\Theta_3$ berechnen sich aus dem erhaltenen Volumen des $N\Theta$ nur:
1	0,210 *g*	42,27 *cc*	0,1928 *g* $KN\Theta_3$	91,8 %

Bei Abwesenheit von kohlensaurem Alkali bildet sich also beim Glühen von Kupferoxydul mit Salpeter eine geringere Menge von Stickoxydgas als bei Gegenwart desselben.

V. Verhalten eines Gemenges von überschüssigem $Sn\Theta$ und kohlensaurem Alkali beim Glühen mit Salpeter im Kohlensäurestrom.

Der Verlauf bei diesem Processe wäre zu erwarten nach der Gleichung:

$$3\,Sn\,\Theta + 2\,KN\Theta_3 + 2\,K_2\,C\Theta_3 = 3\,K_2\,Sn\,\Theta_3 + 2\,N\Theta + 2\,C\Theta_2.$$

Bei Anstellung dieses Versuches wurde genau verfahren, wie bei beschrieben. Das über der Natronlauge sich sammelnde Gasvolumen v aber rasch so gross, dass die geräumige Messröhre es nicht mehr fassen im Stande war. Da dieses grosse Gasvolumen unmöglich du Zersetzung der verwendeten kleinen Salpetermenge gebildet sein konn so lag der Gedanke nahe, dass Kohlenoxydgas in Folge von Reducti der Kohlensäure durch das Zinnoxydul aufgetreten sei. Das erhalte Gasvolumen wurde deshalb in zwei Theile getheilt: der eine gab n Sauerstoff rothe Dämpfe, wodurch die Gegenwart von Stickoxydgas wiesen war: der andere verbrannte entzündet unter schwachem Ve puffen mit blauer Flamme. Auf die auffallende Erscheinung, dass Zin oxydul die Kohlensäure zu Kohlenoxyd desoxydiren konnte, werde i noch näher zu sprechen kommen. Die Menge des erhaltenen Stickoxy gases lässt sich also in diesem Falle nicht direct messen, kann ab wohl durch Titriren nach dem in Dingler's polyt. Journ. **201**, 4 u. dieser Zeitschr. **11**, 314 angegebenen Verfahren bestimmt werde Ich werde gelegentlich diesen Versuch ausführen; wie ich überhaupt Sinne habe, alle die besagten Versuche in der Weise zu wiederhole dass ich bei denselben, statt das Volumen des Stickoxydes abzulese das Stickoxyd durch Sauerstoff oxydire, die gebildete Salpetersäu durch Normalnatronlauge aufnehme und den Ueberschuss der letzter durch Normalschwefelsäure bestimme.

Vergleicht man die angeführten Versuche, bei welchen Salpet mit Ueberschuss von höher oxydirbaren Metalloxyden im Kohlensäur strom erhitzt wurde, so ergibt sich, dass unter solchen Umständen g liefert wird:

a) Durch Chromoxyd und kohlensaures Alkali die volle aus de Stickstoff des Salpeters berechnete Menge von Stickoxyd.
b) Durch Kupferoxydul und kohlensaures Alkali eine um nicht ga 3 % geringere Menge.
c) Durch Manganoxyduloxyd und kohlensaures Alkali eine um nic ganz 4 % geringere Menge.
d) Durch Kupferoxydul allein eine um etwa 8 % geringere Menge.
e) Durch kohlensaures Manganoxydul und kohlensaures Alkali ein um 12 bis 15 % geringere Menge.

Für die quantitative Bestimmung der Salpetersäure lässt sich s mit das Chromoxyd durch kein anderes der erwähnten Metalloxyd ersetzen.

Ausser mit oxydirbaren Metalloxyden habe ich noch folgende Versuche angestellt:

VI. Verhalten eines Gemenges von überschüssigem $Na_2 S\Theta_3$ und kohlensaurem Alkali beim Erhitzen mit Salpeter im Kohlensäurestrom.

Das hierfür verwendete schwefligsaure Natron war zuerst bei 150° vollständig getrocknet; es wurde das Verfahren wie bei I. eingehalten. Ich erhielt:

Versuchs-Nr.	Verwendete Menge des $KN\Theta_3$.	Volumen des erhaltenen $N\Theta$.	Aus dem erhaltenen Volumen $N\Theta$ berechnet sich:	Statt 100 % $KN\Theta_3$ berechnen sich aus dem erhaltenen Volumen des $N\Theta$ nur:
1	0,175 *g*	29,5 *cc*	0,1332 *g* $KN\Theta_3$	76,1 %

Die einfachste Form des Vorganges könnte sein:

$$3 Na_2 S\Theta_3 + 2 KN\Theta_3 = 3 Na_2 S\Theta_4 + K_2\Theta + 2 N\Theta;$$

jedenfalls ist derselbe aber viel complicirter, da schwefligsaures Natron in der Hitze sich zersetzt nach der Gleichung:

$$4 Na_2 S\Theta_3 = 3 Na_2 S\Theta_4 + Na_2 S,$$

welch' letzteres wahrscheinlich durch den Salpeter erst oxydirt wird.

VII. Verhalten eines Gemenges von überschüssigem Schwefel und kohlensaurem Alkali beim Glühen mit Salpeter im Kohlensäurestrom.

Es wurde hierfür ein starker Ueberschuss von kohlensaurem Alkali mit Schwefelblumen und dem abgewogenen Salpeter innig gemengt und wie bei I. verfahren. Ich erhielt:

Versuchs-Nr.	Verwendete Menge des $KN\Theta_3$.	Volumen des erhaltenen $N\Theta$.	Aus dem erhaltenen Volumen $N\Theta$ berechnet sich:	Statt 100 % $KN\Theta_3$ berechnen sich aus dem erhaltenen Volumen des $N\Theta$ nur:
1	0,092 *g*	12,87 *cc*	0,0587 *g* $KN\Theta_3$	63,8 %

Der Process könnte in einfachster Form verlaufen nach der Gleichung:

$$S + 2 KN\Theta_3 = K_2 S\Theta_4 + 2 N\Theta.$$

Die erhaltene Ausbeute an Stickoxyd, welches sich durch Sauerstoff nachweisen liess, war somit bei VI. und VII. eine sehr unvollständige, so dass also ein bedeutender Theil des Stickstoffes des verwendeten Salpeters nicht in Stickoxyd übergangen ist.

Die von mir schon erwähnte Bestimmungsmethode der Salpetersä
durch Glühen mit Soda und Chromoxyd im Kohlensäurestrom und l
rechnen der Salpetersäure aus der Menge der gebildeten Chromsä
wird durch Gegenwart organischer Stoffe natürlich sehr beeinträchti
Deshalb hatte ich vor längerer Zeit, um die Methode auch zur Unt
suchung von Trinkwassern auf Salpetersäure benutzen zu können, v
geschlagen, die organischen Stoffe zuvor durch übermangansaures K
zu zerstören, zuerst in alkalischer, dann in saurer Lösung. Ich sag
in Dingler's polyt. Journ. **201,** 424 wörtlich: »Dieselben (d. h. d
organischen Stoffe) lassen sich jedoch entfernen, wenn sie im Verhä
niss zur Salpetersäure nicht zu sehr überwiegend sind, und zwar a
folgende Art, welche besonders zur Untersuchung von Trinkwassern a
Salpetersäure bei Gegenwart organischer Substanzen geeignet ist, etc
Aus dem Wortlaute geht doch klar hervor, dass ich diese Methode n
auf die Untersuchung von Trinkwasser, welches als solches nic
zu viel organische Stoffe enthält, angewendet wissen wollte. Herr D
Eder hat meine Methode geprüft*) an einem Wasser, welches, wie
angibt, in Folge seines hohen Gehaltes an .... organischen Substanz
niemals als Trinkwasser benutzt wird. Für solches Wasser war ja mei
Methode gar nicht bestimmt! Herr Dr. Eder fand, dass für die Unte
suchung besagten Wassers die nach meiner Methode erhaltenen Zahle
ganz befriedigend unter einander stimmten, jedoch etwas zu niedrig
Resultate gegen die Tiemann'sche Methode lieferten. Da aber fi
ein solches Wasser, wie es Herr Dr. Eder verwendete, meine Metho
gar nicht bestimmt war, sondern nur für Trinkwasser, so spricht dies
von ihm selbst im schlimmsten Falle erhaltene, noch brauchbare Re
sultat nur günstig für meine Methode. Wie aber bei Gelegenheit de
Besprechung einer nur zur Trinkwasseruntersuchung bestimmten Method
an Tabak und Pflanzenextracte gedacht werden konnte, — (eine Noti
welche auch in die Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **11,** 202
übergegangen ist) — ist mir nicht recht begreiflich. Meine Method
zur Entfernung der organischen Stoffe des Trinkwassers hatte ich übr
gens bereits wesentlich verbessert und im Bayerischen Industrie- un
Gewerbeblatt 1878 p. 170 ausführlich beschrieben.

---

*) Diese Zeitschr. **17,** 434.

Auftreten von Kohlenoxyd in Folge der Reduction von Kohlensäure durch Zinnoxydul in der Glühhitze.

Von

A. Wagner.

Bei meinen Untersuchungen über Stickoxydbildung habe ich bereits erwähnt, dass ein Gemenge von Zinnoxydul und kohlensaurem Alkali beim Glühen mit Salpeter im Kohlensäurestrom ausser Stickoxyd ein grosses Volumen eines brennbaren Gases geliefert hat. Dasselbe konnte nur Kohlenoxyd sein, entstanden in Folge von Reduction der Kohlensäure durch Zinnoxydul. Diese Bildung von Kohlenoxyd erschien mir um so auffälliger, als in allen Lehrbüchern sich angegeben findet, dass das Zinnoxydul erhalten wird durch Erhitzen von Zinnhyroxydul im Kohlensäurestrom, weshalb ich weitere Versuche hierüber anstellte.

1) Ich füllte eine Verbrennungsröhre mit einer 4 Zoll langen Schicht von Zinnoxydul, leitete mittelst eines Chlorcalciumrohres getrocknete Kohlensäure durch, erhitzte das Zinnoxydul zur Rothgluth und fing erst als das Zinnoxydul lebhaft roth glühte das austretende Gas über Kalilauge auf. Bei sehr langsamem Leiten von Kohlensäure über das glühende Zinnoxydul wurden die aufgefangenen Gasblasen von der Kalilauge gar nicht gelöst; binnen 20 Minuten erhielt ich gegen 100 *cc* von Kalilauge nicht absorbirbares Gas, welches entzündet mit der bekannten blauen Flamme des Kohlenoxydes verbrannte.

2) Ich füllte eine Verbrennungsröhre mit Zinnoxydul und kohlensaurem Natron, und verfuhr wie bei 1) beschrieben. Die Bildung von Kohlenoxyd ging in diesem Falle etwas rascher vor sich.

3) Ich füllte eine Verbrennungsröhre mit einem innigen Gemenge von krystallisirtem Zinnchlorür und überschüssigem kohlensaurem Natron, leitete durch Chlorcalcium getrocknete Kohlensäure durch, erhitzte vorsichtig das Gemenge, wobei Zinnoxydul entstehen musste, und fing erst, als das ganze Gemenge lebhaft roth glühte und somit alles Wasser des Zinnchlorürs sicher verdampft war, das austretende Gas bei langsamer Kohlensäureentwickelung über Kalilauge auf. Bei einer etwa 5 Zoll langen Schicht des besagten glühenden Gemenges erhielt ich in fünf Minuten gegen 100 *cc* Gas, welches entzündet mit blauer Flamme verbrannte. Um ganz sicher zu sein, wurden 29,5 *cc* desselben in die Eudiometerröhre gefüllt und 13,5 *cc* reines Sauerstoffgas dazu aufsteigen gelassen. Nach der Explosion waren noch 30 *cc* Gas vorhanden. Dass

das hierdurch gebildete Gas wirklich Kohlensäure war, liess sich du
Kalilauge sofort erkennen.

Durch diese Versuche ist also sicher bewiesen, dass Kohlensä
durch Zinnoxydul zu Kohlenoxyd desoxydirt wird. Meines Wissens
sonst kein einziger Fall bis jetzt bekannt gewesen, dass ein Metallox
durch den Sauerstoff der Kohlensäure bei Glühhitze höher oxydirt wi
und hierdurch Kohlenoxyd auftritt, indem umgekehrt Kohlenoxyd du
den Sauerstoff der Metalloxyde zu Kohlensäure oxydirt wird, wenn m
nicht etwa den Vorgang beim Glühen des Spatheisensteines nach d
Gleichung:

$$6\,Fe\,CO_3 = 4\,Fe\,O + Fe_2\,O_3 + 5\,CO_2 + CO,$$

welche Glasson (Annal. der Chemie u. Pharm. **62**, 89) aufgestellt h
hierher rechnen will.

Ferner ergibt sich aus meinen Versuchen, dass die Darstellung v
wasserfreiem Zinnoxydul durch Glühen des Zinnhyroxyduls im Kohle
säurestrom keineswegs zu empfehlen ist, indem hierbei ein bedeutend
Theil des Zinnoxyduls durch die Kohlensäure zu Zinnoxyd oxydirt wi

Auch durch Glühen eines Gemenges von Eisenchlorür mit üb
schüssigem kohlensaurem Natron im trockenen Kohlensäurestrom erhi
ich, indem genau wie bei 3) beschrieben, verfahren wurde, beim A
fangen über Kalilauge ein brennbares Gas, welches in der Eudiomet
röhre durch Verpuffen mit Sauerstoff Kohlensäure lieferte. In ein
halben Stunde erhielt ich etwa 30 *cc* Gas. Es kann also auch Eise
oxydul Kohlensäure zu Kohlenoxyd desoxydiren.

Gasvolumetrische Gehaltsbestimmung der Kohlensäure.

Von

A. Gawalovski in Brünn.

Das Kohlensäuregas findet in der gewerblichen Industrie vielfac
Verwendung, so namentlich in der Zuckerfabrikation (Saturation, Ca
bonisation), bei der Darstellung künstlicher Mineralwasser (Imprägnation
bei gewissen Methoden der Schaumweinerzeugung, bei der Fabrikatio
von doppelt-kohlensauren Salzen etc. Es ist somit für den Industrielle
von Wichtigkeit, den Gehalt des verwendeten Gases an Kohlensäure z
kennen, und haben die Zuckerfabrikanten insbesondere bereits seit läng

rer Zeit ihr Augenmerk auf eine ständige Control-Prüfung der Saturationsgase gerichtet.

Es wurden auch verschiedene theils handliche, theils sehr complicirt zu handhabende Apparate für diesen Zweck construirt. Ich nenne hier nur die alten Stammer'schen Röhren, einfache graduirte dickwandige Eprouvetten, hier und da auch Weiler'sche Röhren genannt, — dann den höchst complicirten Scheibler'schen und einen ebenso vieltheiligen Weiler'schen Apparat zur Untersuchung der Saturationsgase, — die Kroupa'sche Röhre, eine Modification Hofmann'scher Röhren, — die Kohlrausch'sche Messröhre, — endlich die Stammer'schen Röhren neuerer Construction mit einem Glashahn und den Hager'schen Apparat. Diese Apparate haben sich mit wenigen Ausnahmen vollkommen bewährt, doch steigt mit der Brauchbarkeit auch die complicirte Construction und der Preis. Letzterer spielt aber eine Hauptrolle, da gerade diese Kohlensäureprüfer meist in ungeübte Hände gelangen und überdies häufig an mitunter unpassenden Orten verwendet werden müssen. Trotz der Auswahl bereits bestehender Geräthe wage ich es daher doch, deren Zahl noch um eines zu vermehren, da ich mich von dessen Brauchbarkeit überzeugt habe.

Fig. 14.

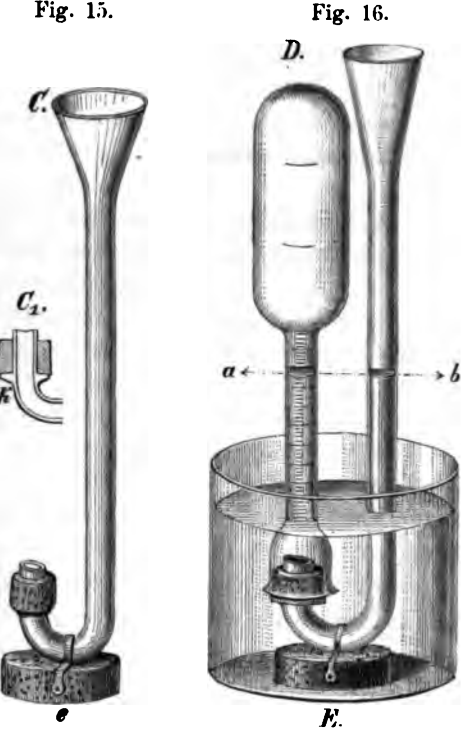


Als **Messgefäss** für das zu analysirende Gas verwende ich, je nach dem Kohlensäurereichthum desselben, zweierlei Messröhren (Fig. 14). A dient für an Kohlensäure ärmere Saturationsgase, von 10—28 %, wie solche in Zuckerfabriken zur Verwendung gelangen, B dagegen für hochprocentige Gase, wie sie z. B. bei der Soda- und Mineralwasser - Bereitung verwendet werden. Beide Röhren fassen je 200 *cc* ($^1/_5$ Liter) und ist A von 0—50 *cc*, B dagegen von 150—200 *cc* in $^1/_5$ *cc* getheilt. In die Mündung beider Messröhren passt ein Kautschukpfropf, welcher ein U-förmiges Trichterrohr C (Fig. 15) von ungleicher Schenkellänge trägt, dessen kürzerer Schenkel knapp über dem Kautschukpfropf abgeschnitten ist, während sich der längere Schenkel zu einem Trichter erweitert; die

Schenkelröhre wird von gleichem Caliber wie der verengte Theil A und B gewählt.

Dieser ganze Apparat sitzt auf einem breiten Korke e, an welcl man denselben mit einer Bindeschnur befestigt.

Fig. 15. Fig. 16.



Um mit Hülfe di Apparates, zu dem au den beschriebenen 3 Ge then noch ein Tropfgläsc F (Fig. 14) und eine g serne Wasserschale E (F 16) gehört, die Kohlensä eines Saturationsgases zu tersuchen, füllt man A r 8—10 procentigem Salzw ser, stürzt es, mit der M dung nach unten, in e gleichfalls Kochsalzwas enthaltende Schale, und l tet in A das Gas bis zu Theilstriche 0. Die mit de Finger geschlossene Röh wird nun in E, welch Kalilauge enthält, getaucl Durch öfteres Schwenk lässt man die Kohlensäu absorbiren, wodurch, wie b den bisher üblichen Appar ten, Kalilauge in A tritt. Man bringt, nachdem keine Absorption mel erfolgt, C in E, lässt den Schenkel sich mit Lauge füllen, setzt, inde man C fest auf den Kork und diesen auf den Boden von E aufstütz A mit einer schwach drehenden Bewegung auf den Kautschukpfro und stellt nun aus F mittelst Kalilauge in A und C gleiches Nivea her. Um beim Aufsetzen von A auf den Kautschukpfropf letzteren nicl herabzuschieben, ist, wie man in C_1 (Fig. 15) ersieht, der kurze Schenk bei k mit einem Kropfwulst versehen, der das Herabschieben des Pfropfe hindert. Man bringt den ganzen Apparat nun in ein weites hohes Beche glas mit kaltem Wasser und liest nach einiger Zeit das Niveau in . ab. Sollte hierbei, durch Abkühlung der im bauchigen Theile von .

enthaltenen Luft, das Niveau in der Messröhre höher als in C stehen, so wird nochmals aus F Kalilauge in C bis zur gleichen Schenkelhöhe gefüllt. Es ist wichtig, dass die verengte Messröhre von A oder B und der Trichterschenkel C gleich weit sind, da sonst Capillarwirkung eintritt, die zu Fehlern Anlass gibt.

Untersucht man an Kohlensäure reiche Gase aus Entwicklern in Sodawasserfabriken, so wählt man das Rohr B, operirt aber sonst in gleicher Weise.

Die Anzahl Cubikcentimeter Gas, welche, von 0 nach aufwärts gerechnet, durch Lauge ersetzt sind, entsprechen absorbirter CO_2, daher $\times$ 5 = *cc* CO_2 im Liter Gas, oder $\times$ 0,5 = Volum % CO_2.

Sollte man in C zu viel Lauge gebracht haben, so dass dieses darin höher als in A oder B steht, so lüftet man langsam die Messröhre, lässt Lauge in E abfliessen und stellt eventuell von neuem ein.

Wird B verwendet, so geben die Zahlen rechts, mit obigen Factoren multiplicirt, die Kohlensäure, dagegen die Zahlen links, auf gleiche Weise, die Luft in Volumprocenten an.

Dieser Apparat, einfach in der Handhabung und von der Firma: Alt, Eberhardt & Jäger in Ilmenau in Thüringen zu höchst mässigen Preisen geliefert, *) kann auch zur Stickoxydgasmessung bei der Salpetersäurebestimmung nach der Schlösing-Schulze'schen Methode mit Vortheil verwendet werden.

Die Vorzüge desselben gegenüber gewöhnlichen Messröhren sind: geringere Zerbrechlichkeit, keine Glashähne, geringe Dimensionen und grösst-mögliche Genauigkeit, soweit solche im Fabrikbetriebe erreichbar ist.

Ueber Verbindungen des Lithions mit Phosphorsäure.

Von

G. Merling aus Hannover.

Ueber die Brauchbarkeit der Methode, das Lithion als Orthophosphat zu bestimmen, liegen bereits sehr eingehende und überzeugende Arbeiten **) vor, so dass ein nochmaliges Berühren des vielfach er-

*) Für Zuckerfabriken A, für Sodawasserfabriken B.

) Mayer, Ann. d. Chem. u. Pharm. **98, 193. R. Fresenius, diese Zeitschrift **1**, 42.

örterten Gegenstandes überflüssig erscheinen könnte. Da jedoch von anderer Seite die Zuverlässigkeit der Methode neuerdings in Abrede gestellt worden ist, so prüfte ich sie vor ihrer Anwendung auf Verbindungen von unbekannter Zusammensetzung durch den nachstehend beschriebenen Versuch.

Aus Lepidolith dargestelltes kohlensaures Lithion wurde in Salzsäure gelöst, welche Lösung nacheinander mit Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Schwefelammonium und kleinen Mengen kohlensauren Ammons behandelt wurde. Die hierdurch von schweren Metalloxyden und alkalischen Erden befreite Lösung liess noch einen Gehalt an Magnesia erkennen, der selbst bei wiederholtem Fällen mit kohlensaurem Ammon in dem kohlensauren Lithion verblieb. Auch Kochen mit kohlensauren Lithion vermochte die Magnesia nicht ganz zu entfernen; geeigneter erwies sich Kochen mit Lithionhydrat, welches durch Einwirkung von Silberoxyd auf Chlorlithium dargestellt war. Die so behandelte Lithionlösung wurde durch phosphorsaures Natron-Ammon selbst nach Stunden nicht getrübt; erst nach eintägigem Stehen zeigte sich am Boden des Gefässes ein äusserst schwacher Anflug von zweifelhafter Natur. Aus dieser Lithionlösung wurde, nachdem sie stark eingeengt war, durch Ammoniak und kohlensaures Ammon kohlensaures Lithion gefällt. Der Niederschlag liess sich durch zwanzigmaliges Auskochen mit kleinen Mengen Wassers völlig chlorfrei erhalten. Hierauf vertheilte ich ihn in einer grossen Menge kalten Wassers und leitete anhaltend einen raschen Strom gewaschener Kohlensäure ein. Die durch Absitzen geklärte und filtrirte Lösung wurde in einer geräumigen Platinschale zum Sieden erhitzt, das sich ausscheidende kohlensaure Lithion auf einem Trichter gesammelt, noch einigemal mit siedendem Wasser gewaschen und getrocknet. In dem erhaltenen Salze waren keine fremden Bestandtheile nachweisbar.

Die Lösung von 1,1868 *g* dieses bei 100° getrockneten kohlensauren Lithions in verdünnter Schwefelsäure wurde mit 10 *g* krystallisirtem phosphorsaurem Natron und so viel Natronlauge versetzt, dass sie eine entschiedene alkalische Reaction zeigte. Hierauf wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand mit einer, zur Aufnahme der löslichen Salze ausreichenden Menge Ammoniakwasser, 2,5 % Ammoniak haltend, übergossen. Nach zwölfstündigem Stehen sammelte ich das ausgeschiedene Phosphat und wusch es sorgfältig und lange mit Ammoniakwasser. Filtrat und Waschwasser wurden nach Zusatz von

wenig Natronlauge zweimal denselben Operationen unterworfen. Die dritte Abdampfung lieferte nur noch 0,6 *mg* Phosphat, so dass ich von der Aufarbeitung der hierbei fallenden Waschwasser absehen durfte. — Alle Abdampfungen sind in Platin vorgenommen.

Gesammtgewicht des erhaltenen Lithionphosphates (geglüht): 1,2474 *g* = 105,10 % der angewandten Substanz.

Das orthophosphorsaure Lithion liess beim Auflösen in Salzsäure 7,7 *mg* Kieselsäure. Da der Aschengehalt der mit Salzsäure gewaschenen Filter nur 0,9 *mg* betrug, so sind 6,8 *mg* in Abzug zu bringen. Ohne Zweifel stammte die Kieselsäure aus der, wenngleich frisch bereiteten, so doch mit Glas in Berührung gewesenen Natronlauge.

Das Gewicht des phosphorsauren Lithions erniedrigt sich somit auf 1,2406 *g* oder 104,53 % der angewandten Substanz. — Der Rechnung nach entsprechen 100 Th. kohlensaures Lithion 104,50 Th. orthophosphorsaurem Lithion.

Die angegebene Methode der Lithionbestimmung liefert somit genaue Resultate. Allerdings ist dazu ein langes Auswaschen des phosphorsauren Lithions durchaus erforderlich. — Das orthophosphorsaure Lithion backte selbst bei heftigem Glühen im Platintiegel nicht im mindesten zusammen, es liess sich leicht mit dem Platindraht zerdrücken und umrühren, was mit Mayer's Angaben übereinstimmt.

Orthophosphorsaures Lithion löst sich beim Kochen mit Salmiak unter Entwicklung von Ammoniak und kann dadurch auf seine Reinheit geprüft werden.

0,8283 *g* phosphorsaures Lithion gaben 0,2428 *g* H_3N = 29,31 %.

Der Process verläuft demnach nach der Gleichung:

$$Li_3 . \Theta_3 . P\Theta + 2\, H_4N . Cl = Li\, H_2 . \Theta_3 . P\Theta + 2\, Li\, Cl + 2\, H_3N.$$

Die Rechnung erforderte 29,31 %.

Metaphosphorsaures Lithion.

Ich erhielt dasselbe, indem ich kohlensaures Lithion in einem Ueberschusse von Phosphorsäure löste und die Lösung eindampfte. Das Verhältniss von 2 At. $Li_2\Theta$ auf 3 At. $P_2\Theta_5$ fand ich am geeignetsten zur Herstellung des Salzes. Sobald die Temperatur der Flüssigkeit beim Eindampfen auf etwa 130° gestiegen war, begann die Ausscheidung eines krystallinischen, in Wasser leicht löslichen Salzes, welches sich bei der Analyse als ein Gemenge oder als eine Verbindung von Ortho- und Pyrophosphat von der Formel $6\, Li_2\Theta$, $5\, P_2\Theta_5$, $8\, H_2\Theta$ erwies, und welches

seinen Gehalt an Pyrophosphorsäure einem vorausgegangenen Eindamp und Erhitzen der Säure verdankte. Steigert man die Temperatur, geht unter fortwährendem Entweichen von Wasser wieder alles in l sung. Erst nachdem das Wasser verdampft ist, und wenn die üb schüssige Metaphosphorsäure in weissen Dämpfen zu entweichen begir erfolgt die Ausscheidung des Lithionmetaphosphats, wodurch die Ma bald zum dicken Brei gesteht. Man lässt erkalten und kocht wied holt mit Wasser aus. Dabei bleibt das Phosphat als krystallinisch schweres Pulver ungelöst zurück.

Je nachdem man mehr oder weniger Phosphorsäure als oben gegeben anwendet, erhält man das Phosphat grosskrystallinisch oder s feinkörnig. Gleiche Atome Lithion und Phosphorsäure ($P_2\Theta_5$) verdam liefern eine harte, schlackige Masse; bei Anwendung von 1 At. Li auf 2 At. $P_2\Theta_5$ tritt eine Ausscheidung von Metaphosphat überha nicht ein.

Zur Analyse benutzte ich die im hiesigen Laboratorium bere früher bei der Untersuchung des pyrophosphorsauren Natron-Lithi von Kraut, Nahnsen und Cuno*) angewandten Methoden.

Das Salz wurde geschmolzen, wobei es ohne Gewichtsänderung in lösliche glasige Modification übergeht, in Wasser gelöst und durch wied holtes Abdampfen mit Salpetersäure in Orthophosphat übergeführt. I wässerige Lösung wurde mit einer, der vorhandenen Phosphorsäure u gefähr äquivalenten, Menge salpetersauren Silberoxyds und hierauf n einem Ueberschusse an feuchtem Silberoxyd versetzt. Der aus ortl phosphorsaurem und überschüssigem Silberoxyd bestehende Niederschl wurde ausgewaschen und in Salpetersäure gelöst. Salzsäure befreite d Filtrat vom Silber, worauf die Phosphorsäure als Ammon-Magnesias bestimmt wurde.

Andererseits wurde aus der phosphorsäurefreien Lithionlösung d Silber durch Blausäure abgeschieden, das Filtrat verdampft und d salpetersaure Lithion nach vorsichtigem Schmelzen als solches gewoge Zur Controle wurde schliesslich noch die Salpetersäure des Lithionsalz durch Glühen mit Kieselguhr bestimmt.

Die nachstehenden Analysen beziehen sich auf Salze verschieden Darstellung.

---

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. **182**, 165.

1)	1,1415 *g* Subst. gaben	0,9238 *g* $Li.\Theta.N\Theta_2$	= 17,67 %	$Li_2\Theta$.
«	« «	0,7155 « $N_2\Theta_5$	= 17,40 «	$Li_2\Theta$.
2)	0,9682 *g* « «	0,7933 « $Li.\Theta.N\Theta_2$	= 17,80 «	$Li_2\Theta$.
«	« «	1,2537 « $Mg_2.\Theta_4.P_2\Theta_3$	= 82,82 «	$P_2\Theta_5$.
3)	0,9550 *g* « «	0,7793 « $Li.\Theta.N\Theta_2$	= 17,73 «	$Li_2\Theta$.
«	« «	0,6073 « $N_2\Theta_5$	= 17,65 «	$Li_2\Theta$.
«	« «	1,2382 « $Mg_2.O_4.P_2\Theta_3$	= 82,95 «	$P_2\Theta_5$.
4)	1,0924 *g* « «	0,5001 « $Li_3.\Theta_3.P\Theta$	= 17,70 «	$Li_2\Theta$.

(Directe Lithionbestimmung.)

Endlich habe ich die Phosphorsäure noch mit Hülfe von salpetersaurem Eisenoxyd nach Schlösing's*) Methode bestimmt.

Zu der Lösung des geschmolzenen, durch wiederholtes Abdampfen mit Salzsäure in Orthophosphat übergeführten metaphosphorsauren Lithions fügte ich 20 *cc* einer neutralen Lösung von salpetersaurem Eisenoxyd, die in 10 *cc* 0,2000 *g* $Fe_2\Theta_3$ enthielt und fällte siedend heiss mit Ammoniak. Der Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd und Eisenoxydhydrat wurde ausgewaschen, geglüht und gewogen. Sein Gewicht, vermindert um das des angewandten Eisenoxyds, ergab die Menge der Phosphorsäure.

0,3187 *g* Subst. gaben 0,2619 *g* $P_2\Theta_5$ = 82,17 %.

Schlösing fügt die Lösung des salpetersauren Eisenoxydes aus der Bürette so lange zu der mit Ammoniak versetzten Lösung des Phosphats, bis der Niederschlag eine röthliche Farbe angenommen hat. In dieser Weise erhielt ich wenig befriedigende Resultate, da der Farbenumschlag weit früher eintrat, als alle Phosphorsäure ausgefällt war.

	Rechnung:		Gefunden:				
			1.	2.	3.	4.	5.
$Li_2\Theta$	30	17,44	17,47 17,40	17.80	17,73 17.65	17,70	
$P_2\Theta_5$	142	82,56		82,82	82,95		82,17
$Li.\Theta.P\Theta_2$	86	100,00		100,61	100,60.		

Das metaphosphorsaure Lithion ist ein weisses Krystallpulver, in dem das Mikroskop gut ausgebildete Tafeln erkennen lässt. Es ist in siedendem Wasser unlöslich, in Essigsäure kaum, in Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure leicht löslich. — Spec. Gew.: 2,461. — Bei anfangender Rothgluth schmilzt es zu einem farblosen, in

*) Grandeau: Traité d'analyse des matières agricoles. Paris 1877.

Wasser mit schwach saurer Reaction löslichen, in Weingeist unlöslichen hygroskopischen Glase von 2,226 spec. Gew. — Seiner Entstehung nach scheint das Salz ein Monometaphosphat zu sein.

Beiläufig will ich erwähnen, dass es mir gelungen ist, unter Zugrundelegung der bei Darstellung des metaphosphorsauren Lithions gegebenen Regeln, auch das unlösliche Natrium- und Kaliummonometaphosphat, namentlich letzteres in schön krystallinischem Zustande zu erhalten.

Pyrophosphorsaures Lithion.

Dieses Salz wurde durch Lösen des pyrophosphorsauren Natron-Lithions *) $Li_{10}Na_2 . \Theta_{12} . (P_2\Theta_3)_3$ in Essigsäure und Fällen mit Weingeist erhalten. Der äusserst voluminöse Niederschlag wurde auf einem Saugfilter mit Weingeist ausgewaschen, zwischen Fliesspapier gepresst und getrocknet.

0,7489 *g* des lufttrockenen Salzes verloren im Luftstrome bei 100° 0,0527 *g* oder 7,03 %. 0,5081 *g* lufttrocknes Salz zum Schmelzen erhitzt, verloren 0,0739 *g* = 14,55 %.

In der Schmelze wurde das Alkali, wie oben beim metaphosphorsauren Lithion angegeben, bestimmt.

0,4342 *g* Subst. gaben 0,5955 *g* $Li . \Theta . N\Theta_2$ = 29,81 % $Li_2\Theta$. 0,5600 *g* des Nitrats mit Kieselguhr geglüht, gaben 0,4340 *g* $N_2\Theta_5$ = 77,50 %. (Rechnung für $Li . \Theta . N\Theta_2$ 78,26.)

Zur Bestimmung der Phosphorsäure wurde die Substanz mit Soda zusammengeschmolzen und aus der mit Salzsäure angesäuerten Lösung der Schmelze die Phosphorsäure als Ammon-Magnesiasalz abgeschieden.

0,6402 *g* gaben 0,7037 *g* $Mg_2 . \Theta_4 . P_2\Theta_3$.

		Rechnung	Gefunden
$2\ Li_2\Theta$	60	29,71	29,81
$P_2\Theta_5$	142	70,29	70,31
$Li_4 . \Theta_4 . P_2\Theta_3$	202	100,00	100,12.

Der Wassergehalt des Salzes entspricht 2 At. (Rechn. 15,12 %), von denen das eine bei 100° entweicht. — Es verdient hervorgehoben zu werden, dass das bei 100° getrocknete Salz ebenfalls Pyrophosphat, nicht etwa, wie man vermuthen dürfte, Zweidrittel-Orthophosphat ist.

Hannover, Laboratorium der techn. Hochschule, Juli 1879.

*) Kraut: Ann. d. Chem. Pharm. **182**, 169.

Ueber die Angreifbarkeit des Platins durch schmelzende kohlensaure Alkalien.

Von

Dr. L. L. de Koninck.

Es wird vielfach angenommen, dass die Platintiegel von schmelzenden kohlensauren Alkalien nicht angegriffen würden. Dies ist aber nicht der Fall, wie das Experiment lehrt.

Durch Schmelzen von 6 *g* kohlensaurem Natronkali in einem gewöhnlichen Platintiegel, zuerst auf einem einfachen Bunsen'schen Brenner, dann auf dem Gasgebläse, hat einer meiner Tiegel 0,0010 *g* an Gewicht verloren.

Durch Schmelzen von 4 *g* $KNaCO_3$ mit 0,4463 *g* Karpholith ist der Verlust auf 0,0015 *g* gestiegen. Die Anwesenheit von Mangan schien also das Angreifen des Platins zu begünstigen, wahrscheinlich wegen der Bildung von mangansaurem Alkali.

Um dies zu probiren, habe ich wiederum 6 *g* $KNaCO_3$ geschmolzen unter Zusatz von 1 *g* künstlichem Manganhyperoxyd; der Tiegel verlor diesmal 0,0017 *g*. Bei jedem der vorigen Experimente habe ich das Platin in der geschmolzenen Masse qualitativ nachgewiesen.

In einem letzten Versuche habe ich, immer in demselben Tiegel, 23 *g* $KNaCO_3$ geschmolzen und während 15 Minuten auf der Gebläselampe bei sehr hoher Temperatur in Fluss gehalten. Es entwickelten sich einige Gasblasen, wohl CO_2. Die geschmolzene Masse war etwas grau; sie wurde aus dem Tiegel genommen, in Wasser gelöst und die gelbliche Lösung mit HCl neutralisirt.

Der Verlust des Tiegels betrug 0,0038 *g* und diese Quantität Platin wurde genau in obiger Lösung wiedergefunden.

Bei genauen Analysen wird es also immer nöthig sein, nach der Aufschliessung einer Substanz im Platintiegel mit kohlensauren Alkalien, auf Anwesenheit von Platin zu rechnen und dasselbe sammt den anderen Elementen der As- und Cu-Gruppe durch H_2S niederzuschlagen.

Lüttich, Universitäts-Laboratorium.

Trennung von Fetten und Seifen.

Von

Justus Wolff.

Obwohl Trennungen von Fetten und Seifen seltener verlangt werden, so mag es doch für Manchen von Nutzen sein, die unten beschriebene Methode zu kennen, besonders da eine solche Analyse auf dem gewöhnlichen Wege bedeutende Schwierigkeiten bietet, indem, wenn geringe Mengen von unverseiften Fetten (auch Harzen und freien Fettsäuren) neben grossen Quantitäten von Seifen vorhanden sind, bei der gewöhnlichen Extraction eine Verseifung des Fettes und der Harze eintritt, die in manchen Fällen nicht allein die quantitative Trennung, sondern sogar die Nachweisung der letzteren vollständig verhindert.

Ich hatte kürzlich einen solchen Fall vor mir und probirte viele Methoden ohne auch nur ein annäherndes Resultat damit zu erhalten, weshalb ich einen neuen Weg einzuschlagen hatte, den ich in der Anwendung von Anilin zur Extraction fand.

Anilin löst in der Kälte Seifen nicht auf, wohl aber Fette und Harze. Das Anilin muss zum Zwecke einer solchen Analyse frei von Benzol und Nitrobenzol sein, Verunreinigungen, die dem käuflichen Anilin in nicht geringem Grade anhängen, und es ist daher folgendermassen davon zu befreien.

Man versetze 100 Theile Anilin des Handels mit einem geringen Ueberschusse von Salzsäure (ungefähr 120 bis 150 Theilen, je nach der Stärke derselben), verdünne mit etwa 500 Theilen Wasser, löse durch Schütteln alles Anilinsalz und filtrire durch 3 oder 4 dicke, vollständig mit Wasser durchnässte Papierfilter, bis die Lösung ganz klar durchläuft.

Diese Lösung versetze man mit Natronlauge in geringem Ueberschusse und mit Kochsalz bis nahe zur Sättigung, lasse stehen bis sich das Anilin klar abgeschieden hat, trenne dasselbe möglichst genau vom Salzwasser und destillire. Das Destillat über 180° C. wird getrennt aufgefangen und ist dann geeignet zur Benutzung bei der fraglichen Analyse.

Es ist rathsam, eine Quantität von einem oder mehreren Kilogrammen käuflichen Anilins dieser Reinigung zu unterwerfen, da eine ziemliche Menge dabei verloren geht, deren Wiedergewinnung viel zu

umständlich sein würde. Die Analyse selbst wird folgendermaassen ausgeführt:

Die fragliche Mischung von Seife und Fett wird möglichst zerkleinert und in diesem Zustande mit dem 10- bis 20-fachen des in der oben angegebenen Weise gereinigten Anilins unter stetem Umrühren und Zerquetschen der hart bleibenden Theilchen im Wasserbade von etwa 80 bis 100° C. $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden lang digerirt, erkalten gelassen und filtrirt. Der Rückstand auf dem Filter wird noch einigemal mit Anilin in derselben Art und Weise behandelt wie die ursprüngliche Mischung, um alle Fette und Harze zu extrahiren.

Die verschiedenen filtrirten Anilinlösungen werden vereinigt, mit einem Ueberschuss von Salzsäure unter Umrühren versetzt, darauf das 3- bis 4-fache Gewicht Wasser unter Umrühren zugegeben, abgekühlt und dann in dicht verstopfter Flasche mit Aether geschüttelt. Nachdem sich die Aetherlösung klar abgeschieden hat, trennt man sie von der untenstehenden Anilinsalzlösung und verflüchtigt den Aether am besten im Wasserbade.

Die dabei zurückbleibende Masse repräsentirt die unverseiften Fette oder Harze.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

H. Fresenius.

Studien auf dem Gebiete der Absorptionsspectralanalyse hat B. Hasselberg*) veröffentlicht. Abweichend von den bisherigen Untersuchungen über die Absorptionsspectra der Gase, bei denen dieselben stets auf willkürliche Scalen bezogen sind, hat der Verfasser die Wellenlängen der Absorptionslinien der Untersalpetersäure und des Bromdampfes durch Vergleichung mit nahe liegenden Fraunhofer'schen Linien bestimmt. Hinsichtlich der Einzelheiten muss ich auf die Originalabhandlung verweisen.

*) Mém. de l'Acad. imp. de St. Pétersb. (7) **16**, 20 und Beibl. z. d. Ann. d. Phys. u. Chem. **8**, 80.

Zum Aufschliessen von Mineralien hat F. W. Clarke früher*) empfohlen, dieselben mit einem Gemisch von Fluornatrium und saurem schwefelsaurem Kali zu schmelzen.

Neuerdings**) gibt er an, dass sich das Fluornatrium bei solchen Mineralien, die auch schon von saurem schwefelsaurem Kali allein aufgeschlossen werden, durch das billigere Chlornatrium ersetzen lasse.

Man mischt das gepulverte Mineral mit 3 Theilen Kochsalz in einem Platintiegel, überschichtet es mit 12—15 Theilen sauren schwefelsauren Kalis und erhitzt 5—6 Minuten mit einer Bunsen'schen Lampe.

Die Aufschliessung soll dann beendet sein und würde demnach viel leichter gelingen als durch saures schwefelsaures Kali allein.

Clarke empfiehlt die neue Methode besonders für Eisenerze und Chromeisenstein. Da es bei letzterem wünschenswerth ist, das Chrom als Chromsäure zu erhalten, so versuchte der Verfasser die Oxydation gleichzeitig mit der Aufschliessung zu bewirken, indem er dem Minerale ausser Fluor- oder Chlornatrium noch salpetersaures Natron oder chlorsaures Kali zumischte, ehe er mit saurem schwefelsaurem Kali schmolz. Die Resultate entsprachen jedoch den Erwartungen nicht, da stets nur ein kleiner Theil zu Chromsäure oxydirt wurde.

Ein Photometer mit Normallampenlicht hat Edgerton***) angegeben. Um sich ein genaues und zuverlässiges Normallicht zu verschaffen †) bedient er sich einer Kerosinöllampe in Form einer grossen Studirlampe, deren Flamme 18—19 Walrathkerzen entspricht. Von dem Licht derselben benutzt er jedoch nur den Theil, der durch ein 12 *mm* weites, rundes Loch einer dunkeln Scheibe fällt. Bei Verwendung dreier verschiedener Oele sowohl, wie einer Aenderung der Flammenhöhe ergaben sich nur geringe Unterschiede, dagegen war der Wechsel der Lampencylinder von bedeutendem Einfluss.

Nach Ermittelung der Bedingungen, unter welchen die Normallichtquelle regelmässig erhalten werden kann, wurde sie auf ihre in Walrathkerzen ausgedrückte Leuchtkraft geprüft, indem man das Leuchtgas abwechselnd mit dem Normallicht und einer Walrathkerze verglich,

---

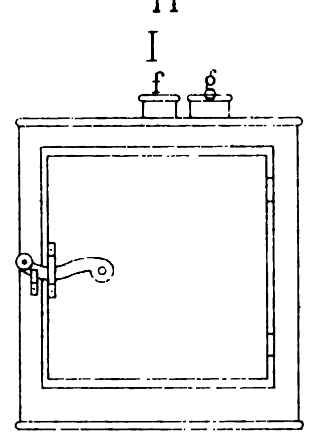
*) Diese Zeitschrift **7**, 463.

) Americ. Journ. of science and arts [3 ser.] **13, 290.

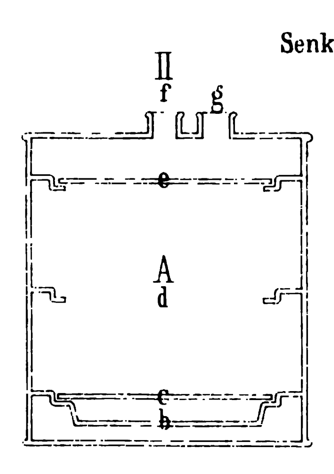
***) Polytechnic Review **5**, 161 und Dingler's pol. Journ. **229**, 48.

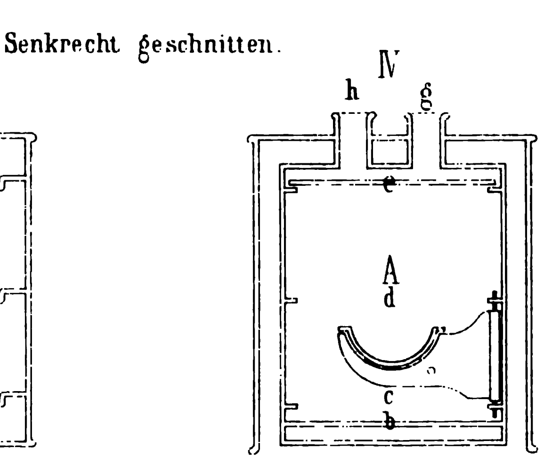
†) Andere Vorschläge für Normallicht siehe diese Zeitschrift **13**, 85 und **18**, 249.

Luft-Apparate.

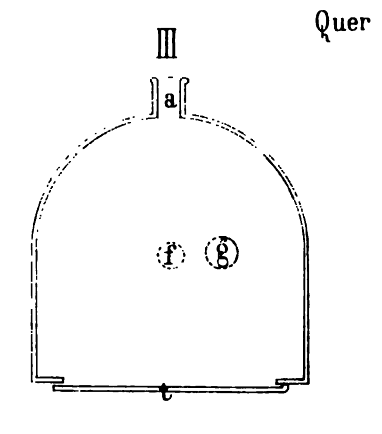


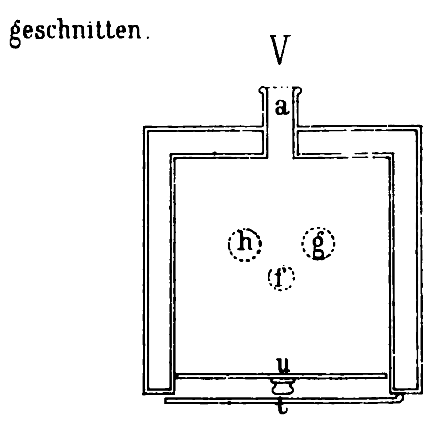
Senkrecht geschnitten.





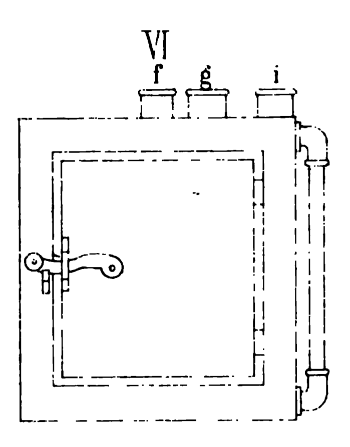
Quer geschnitten.

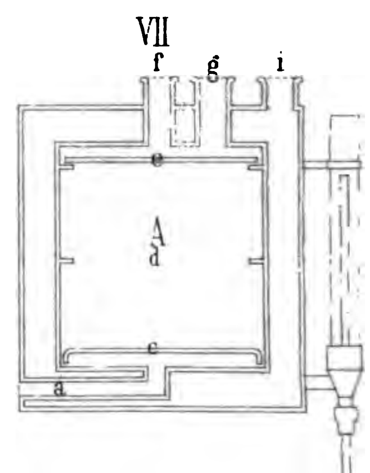




Lith. Institut. v. Wilh. Greve, Berlin

Wasser-Apparate.





Dampf-Apparat.

VIII

f f'
A''
d'
A
d
c'
A'
k
l
n
a
c
o
r
p
q

IX

X

k
(f)
(f')
l
n
s
s'
m

welche in einer von Goodwin verbesserten Keate'schen Wage brannte.*)

Das in Rede stehende Normallicht ist leicht herzustellen und macht Wägungen und Messungen entbehrlich. Bezüglich der Genauigkeit bemerkt Edgerton, dass die fehlerhafteste Einzelbeobachtung in einer Reihe von 240 Versuchen auf 1,64 Proc. und der wahrscheinliche Fehler auf $^1/_5$ dieses Betrages sich beziffert.

Apparat zur Bestimmung des specifischen Gewichtes gasförmiger Körper. Schon früher haben Bunsen,**) A. Wagner***) und Andere Apparate zur Bestimmung des specifischen Gewichtes von Gasen durch Ermittelung der Ausströmungsgeschwindigkeit construirt. Auch Plettner†) beschreibt neuerdings eine solche, sehr einfache Vorrichtung, welche für praktische Zwecke immerhin genügen mag, bezüglich deren ich mich aber hier mit dem Hinweise auf die mit einer Abbildung versehene Originalabhandlung begnügen muss.

Eine neue Form der Senkwage hat G. Dahm††) empfohlen und durch Abbildungen erläutert. Auf diese mehr physikalische Abhandlung kann hier nur aufmerksam gemacht werden.

Spiegelablesung mit Fernrohr und Scala bei Präcisionswagen. Das Princip der von H. Wild†††) mitgetheilten Einrichtung besteht darin, den Spiegel auf der Mitte des Wagebalkens horizontal zu befestigen und darüber ein festes rechtwinkliges Glasprisma so anzubringen, dass das Bild einer mitten vor der Wage aufgestellten Scala durch Prisma und Spiegel darunter in ein unter oder über der Scala befindliches Fernrohr reflectirt wird. Dieses Bild wird dann bei den Schwingungen des Wagebalkens scheinbar in einer Horizontalen sich bewegen. Die Beobachtung mittelst des Fernrohres geschieht aus der Entfernung und ist eine Vorrichtung angebracht, um die Wage nach Belieben

*) Die Normallampe und die Kerzenwage konnten abwechselnd ihre Stelle auf einem und demselben Gestelle einnehmen.

**) Gasometr. Methoden 1. Aufl. p. 128.

***) Diese Zeitschrift **16**, 76.

†) Wochenschr. d. Vereins deutscher Ingenieure 1878 p. 217 und Dingler's pol. Journ. **229**, 537.

††) Dingler's pol. Journ. **228**, 235.

†††) Carl's Repert. f. Experimentalphysik **13**, 588 u. Dingler's pol. Journ. **227**, 166.

zu arretiren oder spielen zu lassen, ohne sich derselben nähern zu müssen. Hinsichtlich der Einzelnheiten der ganzen Einrichtung verweise ich auf die mit einer Abbildung versehene Originalabhandlung.

Eine neue Form des Luftthermometers hat J. M. Crafts*) angegeben. Auf die ausführliche mit Abbildungen ausgestattete Originalabhandlung kann hier nur aufmerksam gemacht werden.

Einen einfachen Apparat zur Regulirung und Variirung des Luftdrucks bei Destillationen, Siedepunktsbestimmungen u. s. w. haben Wilh. Städel und E. Hahn**) empfohlen. Derselbe ist in Fig. 1—5 auf Taf. VIII abgebildet. Die Verfasser beschreiben ihn und seine Handhabung folgendermaassen:

»An einem etwa 95 *cm* hohen und circa 40 *cm* breiten, vertical stehenden und in eine breite, solide Basis eingelassenen Brette befindet sich auf dessen Vorderseite (Fig. 1) ein Röhrensystem mit Hähnen und Manometer, während auf der Rückseite desselben (Fig. 3) der eigentliche Druckregulator angebracht ist. Dieser Theil des Apparates ist eine von Dr. Otto Schumann ersonnene Modification des bekannten Lothar Meyer'schen Druckregulators.***) Fig. 1 zeigt am oberen Ende des Brettes eine auf mit Kautschuk überzogenen Haken ruhende Glasröhre A B von etwa 1 *cm* Weite, an welche zwei Hahnenröhren, D zum Druckapparat und S zum Saugapparat, und ein Manometer M angeschmolzen sind. Von B führt eine Röhre B C zum Siedeapparat. Der erforderliche Druck wird in einem Kohlensäureapparat erzeugt, welcher zunächst mit dem Trockenapparat T durch einen kurzen dickwandigen Schlauch verbunden ist. Oeffnet man D, während S geschlossen bleibt, so drückt die Kohlensäure durch D und A B in den Siedeapparat, zugleich in das Manometer, an dessen Millimetertheilung man den jeweiligen Druck genau ablesen kann und in den Regulator R, welchen Fig. 2 von der Seite im Längendurchschnitt darstellt. Dieser besteht aus einem 2.5 *cm* weiten Glasrohr, in dessen Enden zwei enge Röhren (beiderseits offen) derart eingeschmolzen sind, dass sie innen neben einander stehend mit seitlicher Oeffnung am andern Ende der Glaswandung fast anliegen, während sie aussen hakenförmig herausragen. Dieser Apparat ist mittelst angeklebter Korkstückchen und Draht an einer $1^{1}/_{2}$ mal so langen Planke unbeweglich festgemacht. Die Planke

*) Ann. d. chim. et de phys. [5. sér.] **14,** 409.

) Liebig's Ann. d. Chem. **195, 218.

***) Vergl. diese Zeitschrift **12,** 203.

hat wie auch das Stativbrett bei A ein Loch, um einen 5—6 *cm* langen Holzcylinder E (Fig. 4) als Axe aufzunehmen, in dessen Inneres eines der hakenförmigen Röhrenenden hineinragt, welches mit A B durch einen dickwandigen Schlauch dicht verbunden ist. Der Regulator, 60 *cm* lang, ist gewöhnlich zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt und entspricht somit etwas über $^1/_3$ Atmosphärendruck, kann aber natürlich, wenn stärkerer Druck nöthig, beliebig angefüllt werden. Ist im Apparate Druck vorhanden, so gelangt die Luft resp. Kohlensäure in die Röhre a a, muss den Druck der Quecksilbersäule überwinden und kann durch die Röhre b b entweichen. Stellung 1 (Fig. 3) des Regulators entspricht dem stärksten Druck; soll letzterer vermindert werden, so braucht man nur den Stift K (Fig. 5) zu drehen und fest einzustecken, um die an ihm befestigte Schnur aufzuwickeln und damit der Planke jede beliebige Stellung zu geben. Man hat es auf diese Weise vollständig in der Gewalt, die Quecksilbersäule durch schiefe Stellung zu verkürzen und somit, indem alle überflüssige Kohlensäure entweicht, den Druck im Apparat von Millimeter zu Millimeter abnehmen zu lassen. In Stellung 2 (Fig. 5) ist der Druck = 0. Will man zu Unterdruck übergehen d. h. will man unter einem Druck arbeiten, der kleiner ist als der herrschende, so schliesst man (aber erst wenn alles Quecksilber aus der Röhre a a hinausgetrieben) vorsichtig den Hahn D, öffnet S und beginnt zu saugen. Bei fortgesetztem Drehen des Stiftes K nimmt der Druck ab, bis er in Stellung 3 (Fig. 5) sein Minimum erreicht hat. Bei der ganzen Operation braucht der Regulator nur einen halben Kreis zu beschreiben, wodurch der Kautschukschlauch bei A weder besonders afficirt noch zugedreht wird. Das Ablassen des Quecksilbers aus dem Regulator, z. B. zum Zweck des Reinigens, kann nach Abbrechen der feinen Spitze V (Fig. 2) durch die dadurch entstandene Oeffnung bewerkstelligt werden. Alle Kautschukverbindungen bestehen aus sehr dickwandigen, geschmeidigen Schläuchen, die mit Leinölfirniss bestrichen (oder noch besser in diesem gekocht) und mit Bindfaden fest überbunden sind. Der Apparat ist so construirt nahezu vollkommen dicht; absolut dicht braucht er nicht zu sein, da bei Anwendung von Ueberdruck der Kohlensäureapparat beständig Gas entwickelt und Druck erzeugt, während bei Unterdruck die Saugpumpe ununterbrochen arbeitet.

Die Hauptvorzüge dieses Apparates sind die, dass man von Unterdruck zu Ueberdruck übergehen kann ohne die Arbeit zu unterbrechen und dass man während der Destillation oder Siedepunktsbestimmung

den Druck auf der siedenden Flüssigkeit constant erhalten oder beliebig variiren kann. Es ist nicht schwer im Laufe einer Stunde mindestens 10 Siedepunktsbestimmungen einer und derselben Substanz zu machen, bei Drucken, welche um mehr als eine Atmosphäre von einander differiren. Es liegt auf der Hand, dass man den Apparat ohne Constructionsänderung auch für grössere Druckschwankungen einrichten kann.*)

Trockenapparate verschiedener Art hat E. Seelig**) construirt. Er bezeichnet sie je nach dem den Trockenraum umgebenden Mittel als Luft-, Wasser- und Dampfapparate. Es ist bei denselben besonders darauf Rücksicht genommen, in den Apparaten einen genügenden Luftwechsel zu erzeugen und die einströmende Luft vorzuwärmen, um das Trocknen zu beschleunigen.

Die Fig. I, IV und V auf der beigegebenen Tafel (S. 573) veranschaulichen doppelwandige Luft-Apparate. Der eigentliche Trockenkasten ist oben und seitlich von einem Mantel umgeben, von unten der unmittelbaren Flammenwirkung zugänglich. Die in Folge der Temperaturunterschiede durchziehende Luft tritt durch das den Mantelraum durchsetzende Rohr a in den unteren Theil des Trockenkastens, steigt von da, den Heizboden bestreichend, durch den gelochten Boden b Fig. IV in den Trockenraum A auf und entweicht durch die Oeffnung f. Die Oeffnungen h und g sind zur Aufnahme von Thermometer und Thermoregulator bestimmt. Zur Aufnahme der zu trocknenden Gegenstände dient der über b befindliche Trockenboden c, welcher nach Bedarf auch in der Höhe d angebracht werden kann.

Luft-Apparate mit einfacher Wandung sind aus Fig. I, II und III ersichtlich. Auch bei ihnen vermittelt ein Zwischenboden b die Berührung der Zugluft mit den Heizflächen und die Vertheilung derselben.

Bei den Wasser- und Dampf-Apparaten Fig. VI, VII, VIII und IX vollzieht sich ein Vorwärmen der Zugluft in dem sich im Mantelraum hinziehenden Röhrenkanal a. Die geeignete Vertheilung übernimmt Einsatzboden c, der zugleich als Trockenboden dient, falls hierzu nicht ein bei d einzusetzender benutzt wird.

---

*) Es ist selbstverständlich, dass bei unveränderter Stellung des Druckregulators der Druck im Apparat nur im Verhältniss zum jeweiligen Barometerstand constant ist. Mit Steigen und Fallen des Barometers ändert sich natürlich der Druck im Apparat.

**) Briefliche Mittheilung.

Bei den Dampf-Apparaten Fig. VIII und IX tritt der die Heizung vermittelnde Dampf bei k ein und soweit nicht verdichtet bei l aus. — Das im Mantelraum sich ansammelnde Verdichtungswasser fliesst durch die Röhre o in sich selbst regelnder Weise ab, oder kann durch Hahn n zu beliebiger Verwendung abgelassen werden.

Zur Darstellung von destillirtem Wasser kann ein Kühlgefäss mit Zinnrohrschlange Fig. X angefügt werden. Den aus dem Gefäss hervortretenden Abschluss der Kühlschlange bildet entweder ein entsprechendes Ende derselben, oder ein zinnerner Hahn m.

Als Verschluss erhalten Wasser-, Dampf- und doppelwandige Luft-Apparate doppelwandige Blechthüren s, Fig. IX, Luft-Apparate mit einfacher Wandung einfache Blechthüren t, Fig. III. — An Stelle des Blechverschlusses kann für die kleinen Apparate zur Beobachtung der Wärmewirkung auch ein Glasverschluss gesetzt werden und zwar entweder in Form einer Glasthüre oder in der aus Fig. V ersichtlichen Weise. Eine einfache Blechthüre t dient als äusserer und eine Glasklappe u als innerer Verschluss. Letztere kann nach vorn umgeschlagen werden und verrichtet dann die Dienste eines kleinen Tisches.

Mit allen Verschlussarten der kleineren Apparate kann nach Entfernung von Trockenboden c eine Drehlade, Fig. IV, in Verbindung gebracht werden, welche auf einem Porzellan-Schälchen die einzuführenden Gegenstände (Platin-, Porzellantiegel etc.) aufnimmt, dieselben beim Oeffnen aus dem Innern des Trockenraumes heraus-, beim Schliessen entsprechend hineinführt und hierdurch das Ein- und Ausbringen vereinfacht. Sie ist mit ihren Zapfen in entsprechende Bohrungen der Leisten beziehentlich des Bodens eines Trockenraumes einzusetzen, mittelst Oesen und Drahtbügel mit Thüre oder Klappe zu verbinden und im Falle des Nichtgebrauchs leicht zu entfernen.

Zum Schutz der zu trocknenden Gegenstände gegen etwa absplitternde Wandtheilchen können in kleine wie grosse Luft- und Wasser-Apparate bei e Glasplatten eingesetzt werden, welche für Thermometer, beziehentlich Thermometer und Thermoregulator entsprechende Durchbohrungen erhalten. — Messinghülsen zu den für Thermometer oder Thermoregulator vorgesehenen oberen Rohröffnungen dienen dazu, das Einsetzen genannter Instrumente oder Veränderungen an ihrer Stellung vorzunehmen, ohne die Trocken-Apparate durch Erschütterungen, beziehentlich die zu trocknenden Gegenstände durch Verunreinigungen zu sehr zu gefährden.

Zur weiteren Ausrüstung können den Apparaten dann noch metallene, kleineren Luft- und Wasser-Apparaten auch porzellanene Trockenböden mit feinen, gleichförmig vertheilten oder grösseren zum Einsetzen von Trichtern berechneten Löchern, können Luft- und Wasser-Apparaten, sowie Kühlgefässen eiserne Gestelle, grossen Luft- und Wasser-Apparaten und ebenso Dampf-Apparaten flache Einsatzrahmen mit Siebboden beigegeben werden. — Die porzellanenen Trockenböden erleichtern durch ihre Glasur das Einschieben von Gegenständen, sowie die Reinerhaltung. — Die Gestelle sichern durch einen die Auflage etwas überragenden Rand den Apparaten einen festen Halt.

Als Material wird zu den Apparaten nur blankes oder blank polirtes Kupferblech verwendet.

Ich habe mehrere Seelig'sche Trockenapparate *) einige Zeit hindurch in Gebrauch genommen und dabei gefunden, dass dieselben zweckmässig construirt und sehr sorgfältig gearbeitet sind.

Um zu prüfen, in wie weit die Temperatur in verschiedenen Höhen des Trockenraumes constant ist, habe ich einige Versuche mit einem doppelwandigen Luft-Apparat, Fig. IV und V, und einem Wasser-Apparat, Fig. VI und VII angestellt, deren Ergebnisse ich hier mittheile:

1. Luft-Apparat:

Flammenhöhe einer Bunsen'schen Lampe circa 5 *cm*. (Die Spitze erreichte eben die Heizfläche.)

Temperatur bei c **) = 154°.
« « d = 147°—150°.
« « e = 145°.

2. Wasser-Apparat.

Bei starkem Sieden (Temperatur des Wassers genau 100°).

Temperatur bei c***) = 98°—99°.
« « d = 99°—100°.
« « e = 98°.

H. F.

Ein Apparat zum Austrocknen fester und flüssiger Substanzen im luftverdünnten Raume. Das Austrocknen von Untersuchungsobjecten im luftverdünnten Raume hat vor anderen Trockenmethoden den Vortheil, dass es bei niedrigen, eine Zersetzung der Substanzen nicht her-

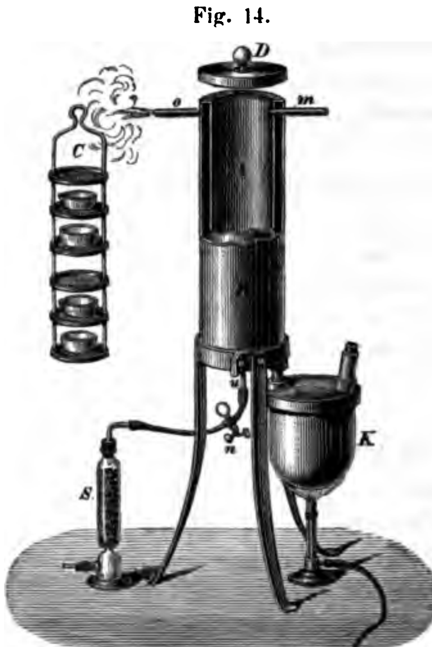
*) Dieselben werden von der mechanischen Werkstätte von E. Seelig in Heilbronn geliefert.

**) Siehe Fig. IV.

***) Siehe Fig. VII.

beiführenden Temperaturen bewirkt werden kann und vermöge erleichterter Dampfbildung rasch und vollständig erfolgt. Ganz besonders empfiehlt sich diese Art des Trocknens für die Producte und Zwischenproducte der Zuckerfabrikation, mögen es nun feste Körper oder mit Sand vermischte Flüssigkeiten sein, doch ist sie selbstverständlich auch zu vielen anderen Zwecken mit Vortheil zu verwenden. Es sind dazu Apparate erforderlich, welche vollkommen luftdicht geschlossen werden können und deren Trockenraum einerseits mit einer Luftpumpe, andererseits mit einem Rohre, welches trockene Luft (resp. ein anderes trockenes Gas, in das Innere einzuleiten gestattet, verbunden sind. C. Scheibler*) hat einen solchen Apparat construirt, dessen Einrichtung aus Fig. 14 ersichtlich ist. Der Apparat ist aus Kupfer gearbeitet und besteht aus zwei in einander gefügten, mit einander verlötheten Kupfercylindern A und B, welche von einem angeschraubten Dreifuss getragen werden. Der innere Cylinder A, dessen Wandung gut verzinnt sein soll, dient zur Aufnahme des Gestelles C mit den zu trocknenden Substanzen.**) Der zwischen beiden Cylindern befindliche ringförmige Hohlraum kann aus dem Kessel K mit Wasserdampf gespeist werden. Der überschüssige Dampf entweicht durch o, während das Condensationswasser in den Kessel K zurückfliesst. Man regulirt die Flamme unter dem Kessel so, dass nur wenig Dampf bei o entweicht, so dass der Kessel nur selten mit neuem Wasser gefüllt zu werden braucht. Nach Einsetzung von C wird der Apparat, dessen obere Fläche sorgfältig plan geschliffen ist, durch einen ebenso abgeschliffenen Deckel, den man

Fig. 14.



*) Dingler's polytechn. Journ. **223**, 312.

**) Dieses Gestell besteht aus starkem Messingdraht und trägt eine Anzahl siebartiger Teller, die sich nach Bedürfniss verschieben lassen.

allenfalls mit etwas Fett einreibt, luftdicht verschlossen und die m[...] dem Trockenraum A communicirende Röhre m mit einer Wasserluft pumpe verbunden, welche die Luft und den aus den eingesetzten Sub stanzen sich entwickelnden Wasserdampf aus dem Raum A entfernt.*) Von Zeit zu Zeit kann man, indem man den Quetschhahn n öffnet kleine Quantitäten Luft, welche im Apparate s mittelst Chlorcalcium getrocknet ist, durch die Röhre u nach A eintreten lassen, wodurch der vorhandene Wasserdampf ausgeblasen wird. Bleibt der Quetschhahn [...] dauernd mehr oder weniger geöffnet, so erfolgt das Austrocknen de[...] im Cylinder A befindlichen Substanzen in einem trockenen Luftstrom In welcher Weise der Apparat zum Austrocknen von Substanzen i[...] einem Strom von Wasserstoff oder einem anderen Gase verwendet wer den kann ist klar und bedarf keiner näheren Auseinandersetzung.

Scheibler empfiehlt seinen Apparat namentlich auch zum Aus trocknen der Rohzuckerproben und zur Bestimmung des Wassergehalte[...] in Rübenschnitten. Zu diesem Behufe tarirt man ein in das Gestell [...] passendes Becherglas nebst Uhrglas, welches als Deckel dazu dient,**) bringt ein in dünne Streifen zerkleinertes Quantum Rübenschnitte locke[...] auf einander lagernd hinein, wägt wieder und trocknet sie in de[...] Apparate aus. Der Apparat fasst bequem 2—3 solcher Bechergläse[...] mit Proben. In gleicher Weise trocknet man entzuckerte Rübenschnitze Presslinge u. dgl. aus. Um die Gefässe aus dem Apparat zu nehme[...] stellt man das Entwickeln von Wasserdampf im Kessel K sowie di[...] Luftpumpe ab, lässt alsdann durch Oeffnen des Quetschhahnes n getrock nete Luft in den Apparat treten und öffnet zuletzt den Deckel D u[...] die Gefässe bis zur völligen Erkaltung in einen Exsiccator zu stellen.***)

Ein vereinfachtes Gasometer hat G. Attenkofer †) angegeben Dasselbe ist im Gegensatz zu den bisherigen Gasometern für Labora toriumszwecke so eingerichtet, dass es sich sehr leicht transportiren läss[...] und auch eine weniger schonende Behandlung verträgt.

Fig. 4—6 auf Taf. VII dienen zur Erläuterung der Constructio[...]

*) Den Kautschukschlauch, welcher m mit der Luftpumpe verbindet, füll[...] man seiner ganzen Länge nach zweckmässig mit kurzen Gasröhrchen aus u[...] ein Zusammendrücken in Folge der Luftverdünnung zu verhindern.

**) Statt dessen lassen sich auch die sogenannten Wägegläser verwende[...]

***) Der beschriebene Apparat kann von Dr. C. Scheibler in Berlin zu[...] Preise von 150 M. bezogen werden.

†) Journ. f. prakt. Chemie [N. F.] 19, 335.



Soll das Gasometer mit Wasser gefüllt werden, so öffnet man den Hahn A, bringt ihn mit einer Wasserleitung in Verbindung und lässt die Luft durch den Hahn B entweichen; die Luft kann durch Wasser vollständig verdrängt werden. Will man das betreffende Gas einleiten, so geschieht dies durch den Hahn B; bei A setzt man einen Kautschukschlauch an, so dass derselbe mit dem Rohr C eine Hebervorrichtung bildet. Ganz constant füllt sich das Gasometer. Ist die Füllung beendet, so wird B geschlossen; A bleibt offen und der hier angebrachte Schlauch wird in ein Gefäss mit Wasser gesteckt, wodurch die Veränderung des Gasdruckes in Folge der Temperaturschwankungen ohne Einfluss auf die Gasometerwandung bleibt. Beim Ableiten des Gases bringt man statt des einfachen Kautschukschlauches eine Wasserleitung an, deren Druck man reguliren kann, wonach sich dann auch die Ausflussgeschwindigkeit des Gases richten wird. Den Wasserstand kann man durch Schlitze in der Gasometerwand an der Röhre D ablesen, deren Fassung (in vergrössertem Maassstabe) Fig. 5 als Schnitt nach a—b und Fig. 6 als Schnitt nach c—d erklären.

Exsiccator für Schwefelkohlenstoff, Aether, Chloroform, Benzol. Bisweilen kommt man in die Lage, grössere Mengen der genannten Lösungsmittel zur Gewinnung von darin gelösten Substanzen ohne Anwendung von Wärme verdunsten zu müssen. In solchen Fällen empfiehlt C. Liebermann*) die Verdunstung in einem gewöhnlichen Exsiccator vorzunehmen, der statt mit Schwefelsäure mit Stücken möglichst niedrig schmelzenden Paraffins (am besten Rohparaffin) beschickt ist. Die Verdunstung der über Paraffin gestellten Lösungen geht sehr rasch von statten; das Paraffin zerfliesst, ohne dass indess damit schon die Absorptionsfähigkeit aufhört. Das Paraffin vermag mehr als sein dreifaches Gewicht an Schwefelkohlenstoff und mehr als sein zweifaches an Aether aufzunehmen. Die angewendeten Lösungsmittel können durch Destillation der entstandenen Paraffinlösung leicht ganz rein wiedergewonnen werden.

Einen Gasbrenner, welchen Godefroy**) angegeben hat, stellt Fig. 7 auf Taf. VII dar. Derselbe besteht aus 4 Cylindern von Eisenblech, von denen der erste und dritte am unteren Ende mit seitlichen Oeffnungen versehen sind. Die Räume zwischen den Cylindern stehen mit

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **12**, 1294.

) Dingler's pol. Journ. **228, 279.

4 Röhren in Verbindung, von denen zwei (t_1 und t_2) mit dem Gasro T_1 communiciren, die beiden anderen (t_3 und t_4) mit dem Gasrohr 1 Ein unten angebrachtes Drahtnetz schützt die Flamme vor Flackern u regulirt zugleich den Zutritt der Luft. Nur zwei innere Cylinder th ebenfalls gute Dienste und liefern eine hohe, gleichartige Flamme.

Mehrflammige Gaslampen mit Flammenmantel, welc Rob. Muencke*) empfiehlt, sind gewöhnliche Drei-, Vier-, Sech brenner mit einer einfachen Vorrichtung zum Tragen eines alle Flamm umgebenden Schornsteines.

Völlig aschenfreie Filter erhält man nach P. Townsen Austen**) auf folgende Weise: Man legt die Filter, nachdem sie b reits mit verdünnter Salzsäure behandelt worden sind, in eine Mischu von 30 *cc* concentrirter Salzsäure, 15 *cc* käuflicher Fluorwasserstoffsäu und 500 *cc* Wasser, die sich in einer Platinschale befindet, lässt s darin 4—5 Tage lang, giesst dann die Flüssigkeit ab, wäscht n warmem Wasser, bis dieses keine saure Reaction und keine Spur v Salzsäure mehr zeigt und trocknet.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

H. Fresenius.

Ueber die Natur der Spectra hat E. Wiedemann***) eine länge Abhandlung veröffentlicht, auf welche hier nur aufmerksam gemac werden kann.

Verhalten der Magnesiamixtur gegen einige Salzlösungen. I d'Arcy Power†) hat beobachtet, dass die meisten Kalisalze un einige Natronsalze aus der gewöhnlich Magnesiamixtur genannten Lö sung von Chlormagnesium, Salmiak und Ammon Magnesiahydrat fälle Namentlich soll Jodkalium den Niederschlag leicht hervorbringen. A der Verfasser 15 *cc* einer 10 procentigen Jodkaliumlösung und 10 *cc* An

*) Dingler's pol. Journ. **229**, 68.
) Chem. News **37, 149.
***) Ann. d. Phys. u. Chem. [N. F.] **5**, 500.
†) Chem. News **39**, 225.

mon zu 5 *cc* Magnesiamixtur*) setzte und 24 Stunden stehen liess, erhielt er einen Niederschlag, welcher (nach dem Auswaschen und Glühen) 0,046 *g* wog und sich als reine Magnesia erwies. Bromkalium lieferte unter denselben Verhältnissen einen 0,002 *g* wiegenden Niederschlag.

Da es mir unwahrscheinlich vorkam, dass neutrale Kali- oder Natronsalze aus Magnesiamixtur Magnesiahydrat ausfällen sollten, ich vielmehr aus der Art, wie d'Arcy Power seine Versuche angestellt hat, (5 *cc* Magnesiamixtur waren mit 10 *cc* Ammon und 15 *cc* einer 10procentigen Jodkaliumlösung versetzt worden) schliessen musste, der von ihm erhaltene Magnesiahydratniederschlag sei in Folge eines übermässigen Zusatzes von Ammon entstanden,**) so führte ich zur Aufklärung des Sachverhaltes folgende Versuche aus.

1) 10 *cc* Magnesiamixtur***) wurden mit 20 *cc* gewöhnlichen Ammons (von 0,96 spec. Gew.) versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Es hatte sich nach dieser Zeit ein geringer Niederschlag von Magnesiahydrat gebildet, der abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen wurde. Erhalten wurden 0,0023 *g* MgO oder 1,7 % der in der Lösung vorhandenen Menge.

2) 30 *cc* Magnesiamixtur wurden mit 10 *cc* gewöhnlichen Ammons versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Es entstand nur ein äusserst geringer Niederschlag, dessen Wägung 0,0002 *g* MgO ergab entsprechend 0,0049 % der vorhandenen Magnesia.

3) 10 *cc* Magnesiamixtur wurden mit 20 *cc* gewöhnlichen Ammons und 20 *cc* einer etwa 10procentigen Jodkaliumlösung†) versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Es bildete sich nur ein sehr geringer Niederschlag, dessen Wägung 0,0011 *g* MgO ergab entsprechend 0,81 % der vorhandenen Menge.

*) Dargestellt durch Auflösen von 5 *g* Magnesia in 40 *cc* Salzsäure, Zufügen von 60 *cc* Ammon und Filtriren.

**) Lösungen, welche auf 1 Aequivalent Magnesiasalz nur 1 Aequivalent Ammonsalz enthalten, bleiben zwar bei Zusatz von wenig überschüssigem Ammon klar, bei Zusatz von viel überschüssigem Ammon wird aber bekanntlich ein Theil der Magnesia gefällt. Siehe R. Fresenius qualitat. Analyse 14. Aufl. p. 116.

***) Die zu diesem und den folgenden Versuchen angewandte Magnesiamixtur war genau nach der in R. Fresenius quantitat. Analyse 6. Aufl. Bd. I, p. 403 Anmerk. gegebenen Vorschrift bereitet.

†) 10,608 *g* KJ in 100 *cc*.

4) 20 *cc* Magnesiamixtur wurden mit 5 *cc* gewöhnlichen Amm und 40 *cc* der in Versuch 3 benutzten Jodkaliumlösung versetzt u 36 Stunden stehen gelassen. Die Bildung eines Niederschlages wu nicht beobachtet, doch wurde filtrirt, ausgewaschen, das Filter gegl und gewogen. Es wurden 0,0007 *g* mehr erhalten, als das Gewicht Filterasche betrug. Nimmt man an, es sei dies Magnesia, so entspri sie 0,026 % der vorhandenen Menge.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass Jodkalium aus Magnes mixtur kein Magnesiahydrat ausfällt. H. F.

Ueber die Löslichkeit des Thonerdehydrates in Ammoniak l C. F. Cross*) Versuche angestellt, deren Resultate das bisher ül diesen Gegenstand Bekannte bestätigen. Der Verfasser hat quantitat Bestimmungen mit Ammoniaklösungen von verschiedener Stärke aus führt. Es hat sich dabei ergeben, dass das Ammoniak eine gewi Menge frisch gefällter Thonerde zu lösen vermag. Die gelösten Men stehen in keinem bestimmten Verhältniss zur Stärke des Ammonia aber nehmen bei Gegenwart von Ammonsalzen bedeutend ab. Der V fasser hat auch den Niederschlag untersucht, den man erhält, we man die ammoniakalische Lösung des Thonerdehydrats kocht. Dersel ist körnig, wird von heisser Salzsäure langsam gelöst, bildet bei 10 getrocknet ein opakes weisses Pulver, ändert beim Glühen sein A sehen nicht, ist aber im wasserfreien Zustande ausserordentlich hyg skopisch, indem er 35,70 % Wasser absorbirt. Seine Zusammensetzu ist Al_2O_3.

Als Reaction auf Kobalt empfiehlt G. Papasogli**) ebenso w T. Tattersall***) die blutrothe Färbung, welche in alkalischen L sungen von Kaliumkobaltcyanür durch gelbes Schwefelammonium erzeu wird. Die Gegenwart von Nickel thut der Schärfe der Reaction kein Eintrag. Wird das Schwefelammonium über die Kobaltlösung geschicht und die Färbung an der Trennungsfläche beobachtet, so kann, wie P pasogli angibt, die Färbung noch mit $^1/_2$ *cc* Lösung, enthaltend $^1/_{20}$ Kobalt beobachtet werden. Die Färbung verschwindet langsam in d Kälte, rascher beim Erwärmen.



*) Chem. News **39**, 161.
) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **12, 297.
***) Vergl diese Zeitschrift **18**, 474.

Ueber eine Reihe neuer magnetischer Verbindungen des Eisenoxydes hat K. List*) interessante Mittheilungen gemacht. Der Verfasser hat eine Anzahl neuer Verbindungen von der allgemeinen Formel RO, Fe_2O_3 resp. nRO, Fe_2O_3 dargestellt und deren Eigenschaften und Verhalten beschrieben.

Analytisch wichtig dürfte davon das Folgende sein:

Besonders leicht ist das Magnesiumferrat MgO, Fe_2O_3 zu erhalten; man braucht nur Eisenchloridlösung mit gebrannter Magnesia, die mit Wasser zu einer Milch angerührt ist, zu versetzen, wobei man die pulverige Magnesia deutlich in den flockigen Niederschlag übergehen sieht, der immer heller lederbraun wird. Das grosse Vereinigungsstreben von Eisenoxyd und Magnesia ergibt sich auch daraus, dass, wenn man die ammoniakalische, Chlorammonium enthaltende Lösung eines Magnesiasalzes mit frisch gefälltem, dunkelbraunem Eisenoxydhydrat versetzt, dieses bald hellbraun wird. Den ganzen Magnesiagehalt auf solche Weise aus der Lösung zu entfernen ist dem Verfasser jedoch nicht gelungen. Jedenfalls ist dies indessen ein bei der Trennung des Eisenoxyds von der Magnesia durch Fällen mit Ammon wohl zu beachtender Umstand.

Fällt man Eisenoxydhydrat mit Kali oder Natron so erhält man bekanntlich einen alkalihaltigen Niederschlag; es ist dies der Grund, weshalb man sich stets des Ammons zur Fällung von Eisenoxydhydrat bedient. List hat seine Beobachtungen über den Alkaligehalt des mit Natronlauge gefällten Eisenoxydhydrates mitgetheilt. Er fand den durch Natronlauge in Eisenchloridlösung erzeugten Niederschlag nach dem Glühen deutlich magnetisch. Die Farbe des Pulvers war viel heller, als die des reinen Oxyds; angefeuchtet reagirte es stark alkalisch und statt 70 % Eisen zu enthalten, wie reines Oxyd, enthielt es nur 59,74 % Eisen oder 85,35 % Eisenoxyd. Wenn die übrigen 14,66 % als NaO angenommen werden dürfen, so würde dies etwa einer Verbindung $NaO, 2Fe_2O_3$ entsprechen, welche 83,79 % Fe_2O_3 verlangt.

Zur qualitativen Trennung von Kupfer, Wismuth und Cadmium empfiehlt Malvern W. Iles**) folgendes Verfahren. Zu der schwach

*) Programm der Prov.-Gewerbesch. z. Hagen; vom Verf. eingesandt.

) American Chemist **6, 407.

sauren Auflösung der genannten Metalle fügt man Ferridcyankalium gelindem Ueberschuss, wodurch sämmtliche drei Metalle als Ferridcy verbindungen gefällt werden. Hierauf fügt man Cyankalium im Uel schuss zu und erwärmt gelinde. Ferridcyankupfer und Ferridcyan mium gehen in Lösung, das Wismuth fällt in Form von weiss flockigem Wismuthoxydhydrat nieder und wird abfiltrirt. Das Fil theilt man in zwei Theile. Den einen prüft man durch Ansäuern Salzsäure auf Kupfer, welches als braunrothes Ferrocyankupfer nie fällt, den andern versetzt man mit etwas Ammon, dann mit Schwe ammonium und erwärmt gelinde, worauf gelbes Schwefelcadmium ausfä

Ueber die Färbung des Chlorsilbers im Sonnenlichte *) hat Tommasi **) Versuche angestellt. In Chlorsilber, welches 2—3 nate lang dem Lichte ausgesetzt gewesen, zeigte sich der Chlorgel um etwa 1,5 % vermindert. Bei Proben, welche 30 Tage lang u Wasser insolirt worden waren, betrug dagegen die Verminderung e 12 %. Chlorsilber unter gesättigtem Chlorwasser insolirt, färbt ganz schwach violett und verändert sich dann nicht weiter. Wird Chlorsilber in ein Röhrchen von 6 cc Inhalt eingeschmolzen und so Sonnenlichte ausgesetzt, so färbt es sich violett, nimmt aber im Dunl allmählich wieder seine weisse Farbe an, und es kann dieser Vers mit dem gleichen Röhrchen öfters wiederholt werden. In trocke Zustande violett gewordenes Chlorsilber entfärbt sich auch, wenn es Dunkeln mit gesättigtem Chlorwasser geschüttelt wird. —

Durch Tommasi's Veröffentlichung veranlasst, hat auch Alfr Riche ***) die Resultate von Versuchen mitgetheilt, welche er ü denselben Gegenstand in den letzten 12 Jahren wiederholt ausgefü hat. Danach wird das Chlorsilber bei Gegenwart von Wasser durch Licht angegriffen. Das Wasser wird sauer und von einem gewi Zeitpunkte an beginnt es nach Chlor zu riechen. Die Wirkung allerdings sehr langsam und man muss die Oberfläche des Chlorsil oft erneuern. Die Zusammensetzung des reducirten Productes n

*) Vergl. hierzu diese Zeitschrift **14**, 345; **15**, 450; **17**, 367.

) Instituto lombardo [2] vol. **11 und Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch Berlin **12**, 136.

***) Journ. de pharm. et de chim. [4] **29**, 392 und Chem. Centralbl. [3. **10**, 467.

1—$1^1/_2$ jähriger Wirkung des Sonnenlichtes entsprach durchschnittlich annähernd der Formel $Ag_3 Cl_2$.

Zum Nachweis des Arsens empfiehlt Otis Johnson*) neuerdings das bereits früher von J. W. Gatehouse**) angegebene Verfahren, welches auf der Entwickelung von Arsenwasserstoff aus arseniger Säure und Arsensäure, resp. Verbindungen derselben, mittelst Natronhydrats und Aluminiums beruht.

Zur elektrolytischen Bestimmung der Metalle. G. Parodi und A. Mascazzini***) geben eine mehr in's Einzelne gehende Darstellung ihrer schon früher besprochenen Methode zur elektrolytischen Bestimmung von Zink und Blei.†)

Hinsichtlich des Zinkes heben die Verfasser Folgendes hervor.††) Das Zink muss als Sulfat in Lösung sein. Die anzuwendende Menge der Lösung soll etwa 0,1—0,25 *g* Zink enthalten; sie wird mit 4 *cc* essigsauren Ammons und 2 *cc* Citronensäure versetzt†††) und dann auf etwa 200 *cc* verdünnt; dann bringt man die Elektroden§) ein, so dass ihr Abstand nur wenige Millimeter beträgt, und schliesst den Strom; der Platinconus muss als negative Elektrode dienen. Das Glas wird, um Verspritzen zu vermeiden, mit entsprechend vorgerichteten Glasplatten bedeckt. Zur Erzeugung des Stromes bedienen sich die Verfasser einer Clamond'schen Thermosäule.§§) Dem Strom geben sie eine solche Stärke, dass er in der Stunde 250—300 *cc* Knallgas entwickelt. Zeigt eine herausgenommene Probe der Flüssigkeit keine Reaction mehr mit Ferrocyankalium, so ist die Abscheidung des Zinkes beendigt. Man entfernt dann die Flüssigkeit mittelst eines Hebers, wascht den Conus

*) Chem. News **38,** 301.

) Diese Zeitschrift **12, 311.

***) Gazz. chim. ital. **8**; von den Verfassern eingesandt.

†) Vergl. diese Zeitschrift **16,** 469.

††) In der Originalabhandlung schildern die Verfasser das Verfahren, dessen sie sich bedienen, um bei der Untersuchung von Zinkerzen eine zur Elektrolyse geeignete Zinklösung zu erhalten, sehr ausführlich ohne jedoch etwas Neues hinsichtlich der Abscheidung des Bleies, Eisens, Mangans etc. mitzutheilen.

†††) Ueber die Concentration der Lösungen finden sich keine Angaben im Original.

§) Diese Zeitschrift **11,** 6.

§§) Diese Zeitschrift **15,** 334.

mit Wasser und unterbricht den Strom. Der Conus mit dem aus schiedenen Zink wird schliesslich noch zweimal mit absolutem Alko abgewaschen, dann bei mässiger Temperatur (40—50°) unter Luftzut getrocknet und gewogen.

Blei scheiden die Verfasser zunächst als Sulfat ab und lösen di dann mittelst einer alkalischen Lösung von weinsteinsaurem Natron. zur Elektrolyse zu verwendende Menge dieser Lösung säuert man d mit Salzsäure an bis ein weisser Niederschlag entsteht, neutralisirt Natronlauge, fügt dann noch 30 *cc* concentrirte Natronlauge (150 *g* 500 *cc* enthaltend) zu und bringt durch Zufügen von Ammon auf 200 *cc* taucht die Elektroden ein und unterwirft der Einwirkung des Strom Nachdem die Ausfällung beendigt ist, wird der Conus in der o beim Zink beschriebenen Weise gewaschen, dann in einer Atmosph von Leuchtgas bei 30—40° getrocknet und gewogen. Die Verfas rathen, nach Beendigung der Bestimmung das Gewicht des durch handeln mit Salpetersäure von dem Bleiniederschlag befreiten Pla Conus nochmals festzustellen. Das elektrolytisch gefällte Blei löst s etwas schwierig in Salpetersäure und ist deshalb die Behandlung derselben eventuell zu wiederholen.

Parodi und Mascazzini theilen ferner mit, dass Antimon aus der l sung des Chlorürs in weinsteinsaurem Ammon oder aus seinen Sulfosalz sowie ferner, dass auch Eisen aus der Lösung des Chlorids in saur oxalsaurem Ammon auf einer Platinanode elektrolytisch in compact Form abgeschieden werden könne ohne jedoch bezüglich dieser Meta jetzt schon genauere Angaben zu machen. Das elektrolytisch abgesch dene reine Eisen besitzt nach den Mittheilungen der Verfasser den Gl des polirten Nickels und bleibt an der Luft lange Zeit unverändert. wird nur langsam von kalter Salzsäure angegriffen, aber in Berühru mit einem Platindraht rasch von der Säure gelöst.

F. Beilstein und L. Jawein**) empfehlen zur elektrolytisch

*) Die Wirkung des Ammons scheint sich, wie die Verfasser annehm darauf zu beschränken, dass es die Energie des Stromes dergestalt mässigt, d die Abscheidung des Bleies auf dem Platinconus sich mit Ruhe und Glei mässigkeit vollziehen kann und so der Bleiniederschlag eine genügend compa Form annimmt.

) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin, **12, 446.

Bestimmung des Zinkes das folgende Verfahren, welches sie den bis jetzt in Vorschlag gekommenen *) vorziehen, weil dabei das Zink in sehr compacter, zur Wägung geeigneter Form erhalten wird.

Die salpeter- oder schwefelsaure Lösung des Zinks wird mit Natron bis zur Entstehung eines Niederschlages und dann so lange mit Cyankaliumlösung versetzt, bis eine klare Lösung erfolgt. Man taucht nun die Platinelektroden **) in die Flüssigkeit und leitet den Strom von 4 Bunsen'schen Elementen hindurch. Ist das Flüssigkeitsvolumen klein, so erhitzt sich die Flüssigkeit stark. Man stellt dann das Becherglas mit der Lösung in eine Schale mit Wasser. Die von den Verfassern benutzten Elemente bestanden aus Zinkcylindern von 15,5 *cm* Höhe. Die Kohle tauchte in Salpetersäure. Im Mittel wurde pro Stunde 0,1 *g* Zink gefällt. Man kann danach die Dauer des Versuches bemessen. Glaubt man, dass alles Zink ausgefällt ist, so hebt man die Elektroden aus der Lösung, was ohne alle Gefahr einer nachträglichen Lösung erfolgt. Das Zink wird mit Wasser, dann mit Alkohol, schliesslich mit Aether abgewaschen und im Exsiccator getrocknet. Das so vorbereitete Zink kann stundenlang im Luftbade bei 100° erhitzt werden, ohne sich zu oxydiren. Nach dem Wägen löst man das Zink in Salz- oder Salpetersäure und führt die gereinigte und gewogene Platinelektrode wieder in die Lösung ein. Man überzeugt sich in dieser Weise von der völligen Fällung des Zinks. ***) Bei Anwendung von nur 2 Bunsen'schen Elementen (von der angeführten Grösse) erfolgt die Abscheidung des Zinks sehr langsam.

Nach dem Entfernen des Zinks von der Elektrode bemerkt man fast regelmässig schwarze Flecke auf dem Platin. Dieselben rühren von feinvertheiltem Platin her. Wahrscheinlich hat sich ein Theil des niedergeschlagenen Zinks mit dem Platin legirt und bei dem darauffolgenden Auflösen des Zinks bleibt dann jenes (chemisch?) gebundene Platin zurück. Zur Prüfung ihres Verfahrens elektrolysirten die Verfasser zunächst eine Lösung von Zinksulfat.

*) Vergl. diese Zeitschr. **8**, 24; **15**, 303; **16**, 469; **17**, 218.

) Diese Zeitschr. **8, 28; **11**, 6.

***) Bei ihren ersten Versuchen führten die Verfasser, nach dem Wägen, die mit Zink bedeckte Platinelektrode direct wieder in die Lösung ein. Dadurch verzögerte sich aber die Fällung des Zinks ganz ausserordentlich. Der kleine Zeitverlust, bedingt durch das Ablösen des Zinks und die Wägung der Elektrode, wird reichlich aufgehoben durch die beschleunigte Fällung des Zinks.

30 *cc* der Lösung gaben einen Niederschlag von 0,5225 *g* Zn.

30 *cc* gaben beim Fällen mit Soda 0,6523 *g* ZnO = 0,5234 *g* Z

Eine Analyse von **Messing** wurde in der Art ausgeführt, d man 0,8017 *g* Messing in Salpetersäure löste, die Lösung zur Trock verdunstete, den Rückstand in Wasser löste und zunächst das Kup elektrolytisch fällte. Erhalten Kupfer = 0,5382 *g*. Die Platinspir hatte sich mit einem Anfluge von Bleisuperoxyd bedeckt, der 0,0001 wog = 0,015 % Blei. (Eine directe Bleibestimmung mit Schwef säure ergab einen Bleigehalt von 0,012 %.) Erhalten an Zink 0,2640 *g*. — Daraus ergibt sich folgende Zusammensetzung des Messing

Cu = 67,13
Zn = 32,93
Pb = 0,01

100,07.

Derselben Methode bedienen sich **Beilstein** und **Jawein** auch zur elektrolytischen Bestimmung des Cadmiums **) und rath folgendermaassen zu operiren.

Man löst das gefällte Schwefelcadmium (oder Cadmiumoxyd) Salpetersäure, stumpft die freie Säure mit Kali ab und gibt so lan Cyankaliumlösung hinzu, bis der Niederschlag sich eben gelöst h Die Lösung ist erforderlichen Falles mit Wasser zu verdünnen, so d je 75 *cc* derselben etwa 0,2 *g* Cadmium enthalten. Nun stellt m das Becherglas mit der Lösung in eine Schale mit kaltem Wass führt die Platinelektroden ***) ein und bedeckt das Glas sorgfältig, da Flüssigkeit stark spritzt. Zur Fällung benutzt man 3 **Bunsen**'sc Elemente. Die von den Verfassern angewandten Elemente bestand aus 15 *cm* hohen Zinkcylindern, die Kohle tauchte in Salpetersäu Durchschnittlich wurden in 1 Stunde 80—90 *mg* Cadmium gefäl Gegen Ende des Versuches spült man die Deckgläser, Elektroden u die Wände des Becherglases rein ab, lässt den Strom noch einige Z durchstreichen und nimmt dann die Elektroden heraus. Von der v ligen Fällung überzeugt man sich durch Prüfen der Lösung mit Schwef wasserstoff. Das niedergeschlagene Cadmium wird mit Wasser, hiera

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin, **12**, 759.

) Ueber eine andere Methode zur elektrolytischen Bestimmung des Ca miums ist in dieser Zeitschrift **18, 263 berichtet worden.

***) Diese Zeitschr. **8**, 28; **11**, 6.



mit Alkohol abgewaschen und durch Einführen in eine erhitzte Platinschale *) getrocknet.

Auf diese Weise wurden vollkommen befriedigende Resultate erhalten.

Angewandt	Erhalten
0,1679 *g*	0,1676 *g* Cd.

Das niedergeschlagene Cadmium war hellgrau, ohne schwarze Antheile und löste sich völlig klar in Salpetersäure.

Einige Anwendungen des Glycerins zu analytischen Zwecken hat Ed. Donath **) empfohlen. Er fand nämlich, dass sich die Oxydhydrate mancher auch sonst einander nahestehender Metalle zu einer Mischung von Glycerin und Alkalilösung ***) ganz verschieden verhalten und gründet hierauf folgende Trennungsmethoden.

1. Qualitative Nachweisung geringer Mengen von Nickel neben Kobalt. Man fällt durch Kochen mit Brom und Natronlauge beide Metalle als Oxydhydrate, wäscht den Niederschlag gut aus und schüttelt ihn in der Kälte mit einer Mischung von Glycerin, Ammoniak und Salmiak. Das Kobaltoxydhydrat wird hierdurch nur äusserst langsam (in der Wärme rascher) reducirt; das Nickeloxydhydrat dagegen wird sogleich in Oxydulhydrat übergeführt, welches sich mit blauer Farbe in der ammoniakalischen Flüssigkeit löst. Nach den Angaben des Verfassers kann man dieselbe durch sofortiges Abfiltriren ganz kobaltfrei erhalten und in derselben dann weiter auf Nickel prüfen. Auch Glycerin-Natronlauge reducirt das Nickeloxydhydrat, doch löst sich das entstehende grüne Oxydulhydrat bei Abwesenheit von Ammoniak nicht auf.

2. Quantitative Trennung von Cadmium und Kupfer. Man versetzt die Lösung — einerlei ob sie die Nitrate, Sulfate oder Chloride enthält — in einer Schale mit überschüssiger Glycerin-Natronlauge (von der angegebenen Zusammensetzung) und erwärmt 20 Minuten lang auf dem Wasserbade. Hierdurch soll das Cadmium vollständig und frei von Kupfer als Oxydhydrat niedergeschlagen werden. Man wäscht es zuerst mit heisser verdünnter Glycerin-Natronlauge, dann mit

*) Hampe, diese Zeitschr. **13**, 182.

) Dingler's pol. Journ. **229, 542.

***) Gewöhnlich wurde eine Mischung von gleichen Theilen Glycerin und Natronlauge von 1,2 spec. Gew. angewandt.

heissem Wasser aus und wägt es als Cadmiumoxyd. Das Kupfer *) w
entweder aus dem Filtrat mit Trauben- oder Invertzucker ausgefä
geglüht und als Oxyd gewogen — Donath erhielt so statt 0,125
CdO und 0,1662 *g* CuO 0,1270 *g* CdO und 0,1627 *g* CuO —, o
man titrirt es nach Zusatz von Salmiak mit Cyankaliumlösung. I
Verfasser fand auf diese Weise statt 0,5660 *g* CdO und 0,2491 *g* C
0,5637 *g* CdO und 0,2453 *g* CuO.

Ihrer Einfachheit halber eignet sich die Methode auch zur qua
tativen Trennung; will man nur das Cadmium nachweisen, so kann m
nach Donath's Angabe sogar das Erwärmen unterlassen.

3. Trennung von Thonerde und Chromoxyd von Eise
oxyd. Durch die gewöhnlich hierzu angewandte Weinsäure werden
der Flüssigkeit leichtkrystallisirbare Salze gebildet, welche häufig stör
können. Um dies zu vermeiden, empfiehlt der Verfasser die Weinsäu
durch Glycerin zu ersetzen. Dasselbe verhindert zwar nicht die A
fällung der genannten Oxyde durch Ammoniak, wohl aber die dur
Natronlauge, ebenso auch die Ausscheidung des Chromoxydhydrats be
Kochen seiner alkalischen Lösung. Man setzt deshalb zu der betr
fenden Flüssigkeit Glycerin-Natronlauge und Schwefelnatrium, wodur
das Eisen ausfällt. Das Filtrat kocht man mit Salmiak und kohle
saurem Ammon und scheidet so Thonerde und Chromoxyd ab.

Ausserdem macht Donath noch darauf aufmerksam, dass Glycer
Natronlauge von manchen Metallen besonders die Hydrate der höher
Oxyde löst. Manganoxydul wird z. B. bei Gegenwart von Glyce
durch Natronlauge gefällt. Lässt man aber den Niederschlag mit d
Flüssigkeit an der Luft stehen, so oxydirt er sich und löst sich da
mit rother Farbe auf. Auch der durch unterchlorigsaures Alkali
Mangansalzlösungen erzeugte Niederschlag löst sich in Glycerin-Natr
lauge. Beim Kobalt beobachtete der Verfasser ebenfalls, dass das fris
gefällte Oxydulhydrat in Glycerin-Natronlauge unlöslich war, dass si
aber beim Stehen an der Luft die Flüssigkeit allmählich grün färb
Ob und in wie weit diese Reaction bei der oben angeführten Trennu
von Nickel und Kobalt stören kann, ist nicht angegeben.

Zur Bestimmung der Schwefelsäure in Alkalisulfaten bedie
sich F. Jean**) des folgenden Titrirverfahrens. Die wässerige Lösu

*) Ueber eine andere Anwendung der Löslichkeit des Kupferoxyds
Glycerin-Natronlauge siehe diese Zeitschrift **9**, 20 und **10**, 452.

) Compt. rend. **83, 973.

der Substanz wird mit einem geringen Ueberschusse von Barytwasser und dann mit kohlensaurem Wasser versetzt, wodurch der Ueberschuss des Baryts in Form von kohlensaurem Baryt gefällt wird. Da aber die Kohlensäure etwas von dem kohlensauren Baryt gelöst haben könnte, trennt man die Flüssigkeit von dem Niederschlage, welcher sich rasch absetzt, durch Decantation, erhitzt sie zum Sieden und filtrirt dann alles. Da der kohlensaure Baryt den schwefelsauren Baryt einhüllt, ähnlich wie Stärkemehl*), so geht die Filtration leicht von statten. Der Niederschlag wird mit kochendem Wasser ausgewaschen bis die Waschwasser keine alkalische Reaction mehr zeigen. Das mit den Waschwassern vereinigte Filtrat wird mit Lackmustinctur gefärbt, zum Sieden erhitzt und mit Normalschwefelsäure titrirt. Die zur Sättigung der durch das Barytwasser freigemachten Alkalien erforderliche Menge Schwefelsäure ist genau gleich derjenigen, welche mit diesen ursprünglich verbunden war.

Wie der Verfasser angibt, hat er sich durch besondere Versuche davon überzeugt, dass in mässig concentrirten Lösungen die kohlensauren Alkalien unter den oben angegebenen Bedingungen den schwefelsauren Baryt nicht zersetzen.

Jean empfiehlt sein Verfahren besonders zur Untersuchung der Salze von Stassfurt und Berre. Da diese Salze neben schwefelsauren Alkalien noch Sulfate des Kalkes, der Magnesia etc. enthalten, ist die Bestimmung der schwefelsauren Alkalien in denselben auf gewöhnlichem Wege umständlich und langwierig. Nach des Verfassers Angabe sind die Sulfate des Kalkes, der Magnesia etc. nicht störend, da diese Basen gefällt werden, so dass nur Kali und Natron in Lösung gehen.

Auch zur Bestimmung von schwefelsauren Alkalien in den kohlensauren Alkalien hält der Verfasser sein Verfahren für besonders geeignet, doch muss man in diesem Falle das Alkali vor dem Zusatz des Barytwassers mit verdünnter Salzsäure neutralisiren.

Einwirkung schwefliger Säure auf Jod und Jodkalium. Bei seinen Untersuchungen über das Kaliumtrijodid zeigte Johnson, dass beim Mischen concentrirter Lösungen von Jodkalium und schwefliger Säure eine gelbe Farbe auftritt, welche durch Zusatz von mehr schwefliger Säure nicht verschwindet, wohl aber durch Zusatz von Wasser.

*) Vergl. diese Zeitschrift **14**, 359.

Gmelin gibt an, dass nach Saladin Jodwasserstoff und schwef Säure in wässeriger Lösung eine gelbe Flüssigkeit geben, deren Fa mit der Concentration intensiver wird und welche mitunter Schwefel scheidet.

Albert E. Menke,*) welcher sich neuerdings mit diesem Geg stand beschäftigte, fand diese Angaben bestätigt. Seiner Ansicht n wird die beim Zusammenbringen von Jodkalium und schwefliger Sä auftretende Gelbfärbung durch die Einwirkung der schwefligen Sä auf die freigemachte Jodwasserstoffsäure hervorgebracht. Der Verfas versuchte auch den die Färbung verursachenden Körper zu isolir Dass derselbe nicht Jod sein konnte, ergab sich schon daraus, dass der Einwirkung überschüssiger schwefliger Säure widerstand und Sch felkohlenstoff nicht färbte. Wird die gelbe Lösung mit Aether schüttelt, so wird derselbe sehr schwach gefärbt; gibt man aber wenig Alkohol hinzu und schüttelt nochmals, so wird die ätheris Schicht lebhaft gelb und hinterlässt nach dem Abheben und Verduns eine braune ölige Substanz mit durchdringendem, an Brom erinnernd Geruch. Erhitzt man gelinde, so entwickeln sich Dämpfe von J Menke machte verschiedene Versuche den Körper in einem für Analyse geeigneten Zustande zu erhalten, doch war die Ausbeute st gering und ausserdem schieden sich leicht Jodblättchen daraus ab. versuchte deshalb den Körper durch Einwirkung von gasförmiger schw liger Säure auf in gewöhnlichem Alkohol gelöstes Jod zu erhalt 1 Unze Jod wurde in 20 *cc* Alkohol gelöst und Schwefligsäuregas zur Sättigung durchgeleitet. Die Flüssigkeit nahm eine dunkelbra Farbe an, welche alsbald auf Zusatz von überschüssigem Wasser v schwand. Da sich nach mehreren Tagen nichts abschied und noch e gewisse Menge freien Jods vorhanden war, setzte man eine gerin Menge Wasser zu und leitete nochmals schweflige Säure ein, bis kein freies Jod mehr zu entdecken war, obwohl die Flüssigkeit ei tief dunkelbraune Farbe hatte. Nach längerem Stehen setzte sich dara eine plastische, dem amorphen Schwefel ähnliche Substanz ab. Di wurde durch Pressen von der anhängenden Mutterlauge befreit; ihr G wicht betrug 0,140 *g*. Durch Oxydation mit rauchender Salpetersäu und Fällen mit Chlorbaryum wurde daraus eine 60 % Schwefel e sprechende Menge von schwefelsaurem Baryt erhalten.



*) Chem. News **39**, 19.

Danach scheint der Körper eine unbeständige Verbindung von Jod mit Schwefel zu sein.

Ueber die Auffindung und Bestimmung des in Schwefelkohlenstoff gelösten Schwefels und Selens durch Metallfärbung hat Eug. Obach*) Mittheilungen gemacht. Versuche über Reinigung von Schwefelkohlenstoff führten den Verfasser auf die Benutzung des metallischen Quecksilbers zur Prüfung der Destillate auf freien Schwefel, da sich bekanntlich das Vorhandensein des letzteren, je nach seiner Menge, entweder durch Bildung von schwarzem pulverförmigem Schwefelquecksilber, oder nur durch mehr oder weniger intensive braungelbe Färbung der Quecksilberoberfläche kundgibt. Hierbei erkannte er die Empfindlichkeit der Reaction, auf welche unter anderen namentlich Sidot schon vor mehreren Jahren aufmerksam gemacht hat, und studirte den Gegenstand eingehender um festzustellen, ob sich dieses Verhalten nicht dazu eigne, den Gehalt des Schwefelkohlenstoffes an freiem Schwefel einfach und rasch zu bestimmen. Da andere Metalle (namentlich Kupfer und Silber) ähnliche Färbungen durch freien Schwefel erleiden, so wurden auch sie in den Kreis der Untersuchung gezogen. Ferner wurden analoge Versuche mit Lösungen von Selen in reinem Schwefelkohlenstoff ausgeführt. Zunächst stellte sich der Verfasser 11 verschiedene Lösungen von Schwefel in reinstem Schwefelkohlenstoff dar. Die stärkste enthielt 10 *g* im Liter**) und jede folgende war 10 fach verdünnt, so dass also die zweite 1 *g*, die dritte 0,1 *g* etc. endlich die elfte 0,000001 *mg* im Liter enthielt. Nach ihrem Verhalten gegen Quecksilber lassen sich diese Lösungen in drei Gruppen bringen. Die erste Gruppe umfasst diejenigen, welche eine Ausscheidung von schwarzem, pulverförmigem Schwefelquecksilber hervorbringen, zu ihr gehören die vier ersten, welche von 10 *g* bis 10 *mg* Schwefel im Liter enthalten. Die zweite Gruppe begreift die Lösungen

*) Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] **18**, 258.

**) Die Bereitung derselben geschah auf folgende Weise: Schwefelblumen wurden mit völlig reinem Schwefelkohlenstoff von rein ätherischem Geruche übergossen und damit einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur unter zeitweiligem Umschütteln stehen gelassen. Hierauf wurde der Schwefelgehalt der filtrirten Lösung durch vorsichtiges Abdestilliren des Lösungsmittels aus dem Wasserbade und Wägen bestimmt. 50 *cc* der Lösung hinterliessen 1,254 *g* Schwefel, somit war 1 *g* Schwefel in 39,8 *cc* der Lösung enthalten. Diese Menge wurde in einen 100 *cc* fassenden Mischcylinder gebracht und durch Hinzufügen von reinem Schwefelkohlenstoff genau auf 100 *cc* gebracht.

in sich, welche nur eine mehr oder weniger intensive Färbung des Quecksilbers erzeugen und dies findet von der fünften bis zur zehnten Lösung statt. Die letzte Gruppe endlich enthält die nahezu schwefelfreie Lösung 11, welche keine wahrnehmbare Färbung des Quecksilbers mehr hervorbrachte. Bei Lösung 10 ist also die Grenze der Empfindlichkeit und da 30 *cc* Lösung zu den Versuchen gedient hatten, so beträgt die Menge des auf diese Weise nachzuweisenden Schwefels $^{3}/_{10000000}$ *mg* oder in runder Zahl $^{1}/_{3000000}$ *mg*, eine Empfindlichkeit, welche der des spectroskopischen Nachweises des Natriums gleichkommt. Mit Kupfer gaben nur die 6 ersten Lösungen eine Färbung. Silber blieb in allen Lösungen so gut wie völlig unverändert; bei stärkerem Schwefelgehalt (100 *g* im Liter) erschien es nach 20 Minuten schwach gelblich gefärbt und nach mehreren Stunden auf beiden Seiten stahlblau angelaufen.

Weitere Versuche wurden ausgeführt, um festzustellen, welchen Antheil die im käuflichen Schwefelkohlenstoff stets vorhandenen senfölartigen Körper an den Metallfärbungen haben. Man schüttelte einen sehr unangenehm riechenden Schwefelkohlenstoff mit 10 *cc* reinem Quecksilber, entfernte das gebildete Schwefelquecksilber durch Filtration, schüttelte von neuem mit derselben Menge Quecksilber u. s. f., bis das Metall keine Spur einer Färbung mehr erlitt. Nach fünfmaligem Schütteln war dem Schwefelkohlenstoffe aller Schwefel entzogen. Nichtsdestoweniger aber hatte er seinen äusserst unangenehmen Geruch beibehalten und hinterliess beim Abdampfen auf dem Wasserbade kleine, fast farblose Oeltröpfchen von widerlichem Senfölgeruche. Beim Abdampfen auf zarten Hautstellen erzeugte der so behandelte Schwefelkohlenstoff noch immer dasselbe brennende Gefühl wie der ursprüngliche, wogegen völlig reiner Schwefelkohlenstoff, auch wenn er freien Schwefel gelöst enthält, ein solches Brennen nie verursacht. Das Quecksilber hatte somit zwar allen freien Schwefel weggeschafft, dagegen nicht merkbar auf die fremden Schwefelverbindungen eingewirkt, eine Beobachtung, welche mit der von Sidot vor einigen Jahren gemachten im Widerspruche steht. Endlich gibt der Verfasser eine tabellarische Zusammenstellung über den Verlauf der Reaction des schwefelhaltigen Schwefelkohlenstoffes zu reinen Metallen und zeigt, dass diese dazu dienen kann, den Gehalt der Lösung an Schwefel genau zu bestimmen. Versuche mit Selen, in Schwefelkohlenstoff gelöst, wurden in ähnlicher Weise ausgeführt und ergaben, dass die Grenze der Nachweisbarkeit des Selens durch Quecksilber bereits bei etwa 1 *mg* Selen pro Liter liegt.



Eine neue Reaction auf salpetrige Säure, welche Peter Griess*) aufgefunden hat, übertrifft die vor Kurzem von ihm angegebene mittelst Phenylendiamins **) noch an Empfindlichkeit. Versetzt man eine Flüssigkeit, welche auch nur Spuren von salpetriger Säure enthält, nachdem man sie mit reiner Schwefelsäure angesäuert, mit etwas Sulfanilsäurelösung und ungefähr 10 Minuten nachher mit einigen Tropfen einer durch Thierkohle entfärbten schwefelsauren Naphtylaminlösung, so bemerkt man nach kurzer Zeit das Auftreten einer rothen Färbung. Die in der Flüssigkeit enthaltene salpetrige Säure führt die Sulfanilsäure in die entsprechende Diazoverbindung über, die sich dann mit dem Naphtylamin zu einem rothen, von dem Verfasser entdeckten und a. a. O. näher beschriebenen Farbstoff verbindet, durch welchen die Rothfärbung der Flüssigkeit bewirkt wird.

Nach Griess eignet sich diese Reaction z. B. sehr gut zur Nachweisung der salpetrigen Säure im Speichel (auch als Vorlesungsversuch). Es ist zweckmässig, den Versuch in einem hohen Glascylinder auszuzuführen, welchen man in die Nähe eines Fensters auf einen Bogen weisses Papier stellt, und den Speichel vorher mit dem 5—10fachen Volumen Wasser zu verdünnen. Fügt man demselben nun die eben genannten Reagentien zu, so wird er schon nach kurzer Zeit intensiv magentaroth gefärbt.

Salpetersäurebestimmung. Emil Pfeiffer***) hat seine Erfahrungen über die bekannte Persoz'sche Methode, †) welche auf der Austreibung der Salpetersäure durch saures chromsaures Kali beruht, mitgetheilt.

Persoz hat ursprünglich empfohlen, die zu analysirende Substanz mit dem doppelten Gewicht gepulverten, trockenen Kaliumbichromates zu schmelzen. Obgleich diese Menge auch nach Pfeiffer's Erfahrungen ausreichend ist, ††) so zieht er es doch vor, die drei- bis vierfache Menge sauren chromsauren Kalis anzuwenden. Die Entfernung der Salpetersäure soll dann viel leichter vor sich gehen und in Folge

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin, **12**, 427.

) Diese Zeitschr. **17, 369.

***) Arch. Pharm. [3] **13**, 539.

†) Diese Zeitschr. **1**, 85.

††) Dass nach der von Persoz ursprünglich gegebenen Vorschrift zuverlässige Resultate erhalten werden, geht auch aus den Versuchen von R. Fresenius (diese Zeitschr. **1**, 183) hervor.

dessen auch die Gefahr einer Reduction der Chromsäure sich vermind Das Pulverisiren des Kaliumbichromates erklärt Pfeiffer für unnö und befürchtet, dass das Salz dabei leicht feucht werden kön Lässt man geschmolzenes Kaliumbichromat erstarren, so zerspring bekanntlich von selbst in lauter ziemlich kleine Stückchen. In di Form bewahrt der Verfasser das Salz zur Anwendung auf.

In Frankreich bedient man sich für diese Methode besond dünn- und gradwandiger Platintiegel mit nahezu flachen Böden, d Tiefe fast zweimal so viel beträgt als der Durchmesser, deren ob Rand ringsum ausgefranzt ist, um den Gasen Raum zum Entweic zu gewähren, und deren ebenfalls dünnwandige Deckel schalenför nach innen gewölbt sind und mit einem schmalen, flachen Rande sitzen. Der Verfasser benutzt einen gewöhnlichen Platintiegel. aber zwischen Tiegel und Deckel ein Dreieck aus dünnem Platindr so dass ein etwa 2 *mm* breiter Zwischenraum entsteht.

Bei Salpeteranalysen verwendet der Verfasser 2 *g* Substanz 6—8 *g* trocknes Kaliumbichromat.

Das Erhitzen muss bekanntlich mit Sorgfalt ausgeführt wer und darf nur zuletzt bis nahe zur dunklen Rothgluth gesteigert werd Wenn Dämpfe nicht mehr entweichen und die Masse ruhig fliesst. der Versuch beendet. Der innere Rand des Tiegels sowie etwa Spritzen am Deckel dürfen nur die Farbe des geschmolzenen sau chromsauren Kalis zeigen. Hat sich dort oder gar am äusseren R von Chromoxyd grüngefärbte Masse angesetzt, so muss der Vers wiederholt werden.

Pfeiffer bedient sich der Persoz'schen Methode auch zur stimmung der Salpetersäure in zusammengesetzten Düngermischung welche neben den Alkalinitraten noch Superphosphat und selbst Amm salze oder unlösliche stickstoffhaltige organische Bestandtheile enthalt nur in der wässerigen Lösung dürfen organische Bestandtheile ni vorhanden sein. Je nach dem Gehalte an Salpetersäure werden 5—1 der Substanz mit frisch bereiteter Kalkmilch gekocht,*) dann filt und heiss ausgewaschen. Das Filtrat sammt den Waschwassern w zur Entfernung des Kalkes mit Kohlensäure behandelt, dann verdun und auf ein bekanntes Volum aufgefüllt. Nach dem Filtriren du



*) Sind Ammonsalze vorhanden, so ist es besser diese vor dem Zusatz Kalkmilch durch Kochen mit Kali- oder Natronlauge zu entfernen.

ein trockenes Filter in ein trockenes Glas wird mittelst der Pipette eine genügende Quantität entnommen, wenn alkalisch mit Salzsäure genau neutralisirt, im Platintiegel eingedampft, bis zum Schmelzen des Alkalinitrates erhitzt und dann die Schmelzung mit Kaliumbichromat ausgeführt.

Ueber die Einwirkung der Oxalsäure auf chlorsaure, bromsaure und jodsaure Salze hat Antony Guyard*) Beobachtungen gemacht. Danach zersetzt eine kochende und bei dieser Temperatur gesättigte wässerige Lösung von Oxalsäure die Lösungen der Chlorate, Bromate und Jodate in sehr regelmässiger Weise unter Entwickelung von Chlor, Brom und Jod. Nach den bisherigen Beobachtungen des Verfassers wird bei dieser Zersetzung aus den jodsauren Salzen alles Jod ausgetrieben, während bei den Chloraten und Bromaten zwar die Hauptmenge des entsprechenden Halogens gasförmig entweicht, ein Theil aber an das betreffende Metall gebunden bleibt.**) Die Zersetzung der bromsauren Salze durch Oxalsäure erfolgt theilweise schon in der Kälte, bei den chlorsauren und jodsauren ist zur Einleitung der Reaction gelindes Erwärmen erforderlich.

Besonders interessant ist das Verhalten der Oxalsäure gegen ein Gemenge von Chloraten, Bromaten und Jodaten. Es wird unter diesen Umständen, einerlei in welchen Verhältnissen die verschiedenen Salze vorhanden sind, zuerst alles chlorsaure Salz vollständig zersetzt, dann das bromsaure und zuletzt das jodsaure. Die Reaction schreitet dabei von dem Chlorat zum Bromat und ebenso von diesem zum Jodat erst vor, wenn die Zersetzung des zuerst genannten Salzes völlig beendet ist; ja es tritt jedesmal ehe die Zerlegung zum folgenden Salze fortschreitet eine kleine Pause ein und es bedarf in der Regel, um das Fortschreiten der Zersetzung zu bewirken, eines erneuten Zusatzes von Oxalsäure. Führt man den Versuch in einem Reagensröhrchen aus, so treten die einzelnen Erscheinungen sehr deutlich auf und der gleichzeitig mit den Gasen entwickelte Wasserdampf vertreibt jedesmal das betreffende Gas aus dem Röhrchen ehe das folgende sich entwickelt.

Das geschilderte Verhalten der Oxalsäure ist besonders für den Nachweis von Chlor und Jod in dem Brom des Handels von Wichtig-

*) Bull. de la soc. chim. de Paris [N. S.] **31**, 299.

**) Bei den Chloraten gibt der Verfasser das Verhältniss des entweichenden zu dem hinterbleibenden Chlor wie 18 : 3; bei den Bromaten das des entweichenden zu dem hinterbleibenden Brom wie 18 : 1 an, doch sind diese Zahlen noch nicht als sicher festgestellte zu betrachten.

keit und lässt sich auch zur Erkennung des Jodes in den Bromid und Bromaten des Handels anwenden, welche nicht selten Jod in l trächtlicher Menge enthalten.

Zu prüfendes Brom löst man in gelindem Ueberschusse conce trirter Kalilauge auf und behandelt dann mit Oxalsäure.

Bromide oxydirt man mit Chlor und behandelt dann mit Ox säure, während man Bromate direct dem Versuch unterwerfen kann.

Zur Titerstellung der Chamäleonlösung bedient sich F. Stolba statt der Oxalsäure, welche bekanntlich nur schwer absolut rein h zustellen ist, **) des oxalsauren Bleioxydes. ***) Als Vorzüge dies Salzes hebt er hervor, 1) dass es kein Wasser enthält und leicht re dargestellt werden kann, 2) dass es, selbst bei mehrtägigem Stehen der Luft, keine Feuchtigkeit aufnimmt, 3) sein hohes Moleculargewicl 1 Theil des Salzes entspricht 0,427227 Theilen Oxalsäure; es werd daher auch bei Benutzung einer weniger empfindlichen Wage n diesem Salze immer noch verhältnissmässig gute Resultate erhalten.

Die Titerstellung erfolgt in gleicher Weise wie bei Verwendu von Oxalsäure. Zu einer abgemessenen Menge der Auflösung des Salz setzt man verdünnte Schwefelsäure in genügender Menge, wodur schwefelsaures Bleioxyd und freie Oxalsäure gebildet wird, dann e wärmt man und titrirt mit Chamäleonlösung wie gewöhnlich. 1 *g* ox saures Bleioxyd entspricht 0,379757 *g* Eisen und 0,189878 *g* Kal Die von dem Verfasser mitgetheilten Belegzahlen sind befriedigend.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

C. Neubauer.

1. Qualitative Ermittelung organischer Körper.

Zur Nachweisung des Traubenzuckers. Wie Barfoed †) geze hat, ist essigsaures Kupfer in wässeriger oder essigsaurer Lösung e



*) The Analyst 1879 p. 70.

) Vergl. Em. Schöne, diese Zeitschr. **18, 139.

***) Zur Bereitung desselben löst man essigsaures Bleioxyd in Wasser, säu mit Essigsäure an, koclt mit etwas metallischem Blei, um Spuren von Kup und Silber niederzuschlagen, und fällt mit Oxalsäure im Ueberschuss. I Niederschlag wird mit Wasser ausgewaschen bis das Filtrat nicht mehr sa reagirt, bei 120° getrocknet und in einem wohlverschlossenen Gefässe aufbewah

†) Diese Zeitschrift **12**, 27.

sicheres Mittel zur Nachweisung des Traubenzuckers bei Gegenwart von Dextrin, Milchzucker oder Rohrzucker. W. Müller*), der sich neuerdings mit dieser Reaction beschäftigt hat, bestätigt die Angaben Barfoed's. Seinen Versuchen zu Folge kann man mit der wässerigen Lösung von essigsaurem Kupfer noch 0,01 %, mit einer etwas Essigsäure enthaltenden noch 0,02 % Traubenzucker nachweisen. Ameisensaures Kupfer ist hierzu unbrauchbar.

Eine der Thioglycolsäure eigenthümliche Eisenreaction hat Rud. Andreasch**) aufgefunden. Fügt man ein Eisenoxydsalz und ein wenig Ammoniak zu einem Salz der Thioglycolsäure, so entsteht eine dunkelpurpurviolette Färbung, welche nach einigem Stehen verblasst, beim Schütteln mit Luft unter Sauerstoffabsorption wiederkehrt u. s. w. Specielle Versuche haben gezeigt, dass die bei der Darstellung der Thioglycolsäure häufig gleichzeitig auftretende Thiodiglycolsäure die Eisenreaction nicht gibt.

Die Empfindlichkeit der Thioglycolsäure — als Reagens auf Eisen betrachtet — übertrifft nach des Verfassers Angaben die des Rhodankaliums. Die Reaction tritt noch ganz deutlich ein mit einer Eisenchloridlösung, welche 0,005 *mg* Eisen im Cubikcentimeter enthält.

---

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a. Elementaranalyse.

Ueber den Stickstoffgehalt der Pflanzen-Eiweisskörper nach den Methoden von Dumas und Will-Varrentrapp. H. Ritthausen***) hat durch eine Reihe von Untersuchungen unzweifelhaft dargethan, dass der Wasserstoffgehalt des im Wasserstoffstrome reducirten Kupfers von erheblichem Einfluss auf die Resultate der Stickstoffbestimmungen nach Dumas' Methode ist.

Als Kupfervorlage in der Verbrennungsröhre waren die jetzt wohl meist angewendeten Rollen aus Kupferdrahtnetz von der Röhrenweite entsprechender Dicke, 11—12 *cm* Länge und ca. 25 *g* Gewicht benutzt worden; nach jedesmaligem Gebrauche in Wasserstoffgas reducirt, kamen sie sofort oder nach kurzer Aufbewahrung im verschlossenen Glasrohr zur

*) Pflüger's Archiv **16**, 551.

**) Ber. d. k. Akademie d. Wissensch. in Wien 1879, p. 133.

***) Aus Pflüger's Archiv. Vom Verf. eingeschickt.

Verwendung und wurde die Rolle nebst dem vorgelegten reinen Kupf oxyd wie üblich, vor Beginn der Verbrennung der Substanz, nachd zuvor die Luft durch den Kohlensäurestrom aus dem Kipp'schen parat und hierauf durch Erhitzen eines Theils des Natriumbicarbon verdrängt war, zum Glühen erhitzt.

Dass das durch wiederholte Oxydation und Reduction sehr po gewordene Kupfer nicht unerhebliche Mengen Wasserstoff zurückhält, d wohl als längst feststehende Thatsache angesehen werden; Verf. z. fand, zugleich mit Kreusler und Dittmar, schon vor Jahren Spira aus dünnem Kupferdraht, die wegen bequemer Verwendungsweise eine Z lang gebraucht wurden, zu genauen Wasserstoffbestimmungen in Prote körpern oder andern stickstoffhaltigen organischen Substanzen schon na mehrmaliger Benutzung ganz untauglich, da trotz anhaltenden, 5 12stündigen Trocknens bei 110—120° um 0,3—0,9% zu hohe Wass stoffgehalte sich ergaben. Rollen aus Kupferdrahtnetz gaben nach me maligem Gebrauch nur dann gute Resultate, wenn sie nach länger Liegen an der Luft 12—24 Stunden im Luftbad bis 130° erhitzt w den; aber selbst darnach noch beobachtete man bisweilen in der V brennungsröhre des Glaser'schen Ofens eine merkliche Menge Wass wenn die Rollen kurz vor Beginn der Verbrennung der Substanz Luftstrome zum Glühen erhitzt wurden. Bei Anwendung von Silber Form des Tressensilbers statt des metallischen Kupfers, wie W. Ste vorgeschlagen hat, wird diese Unsicherheit zwar ganz vermieden und Zersetzung auftretenden Stickoxydes vollständig erreicht; da indessen ei ziemlich lange Schicht dieses Silbers und zugleich andauerndes stark Erhitzen desselben bis zum Glühen erforderlich ist, so verblieb Ve auch für Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmungen bei der Verwendu der Rollen aus Kupferdrahtnetz.

Auch bei volumetrischen Stickstoffbestimmungen muss dieser Wass stoffgehalt des Kupfers zu einer wesentlichen Fehlerquelle werden, we das im Wasserstoffstrome reducirte Kupfer vor der Verbrennung nic genügend im Luft- oder besser Kohlensäurestrome ausgeglüht worden i und kann der Fehler bei Rollen von ca. 25 *g* Gewicht bis zu mehrer Cubikcentimeter Gas ansteigen. Das bei dieser Analyse gewöhnlich a gewandte Verfahren, Kupfer und Kupferoxyd vor Beginn der Verbre nung und nach vollständiger Austreibung der Luft bei schwachem Ko lensäurestrome zum Glühen zu erhitzen, bietet daher nicht genügen Sicherheit; das Kupfer muss vielmehr bei lebhafter Entwicklung rein



Kohlensäure anhaltend stark geglüht werden, um jede Spur Wasserstoff daraus zu entfernen.

Ritthausen wandte bei seinen Analysen statt dieser Rollen aus Kupferdrahtnetz ein aus grobkörnigem Kupferoxyd im Wasserstoffstrome reducirtes Kupfer an, um vor der Beimischung von Stickoxyd ganz gesichert zu sein. Aber erst nach Ausführung mehrerer Analysen, deren Resultate zwar gut übereinstimmten, die Verf. aber für um verschiedene Zehntel-Procente zu hoch halten musste, fand sich, dass das Ausglühen des Kupfers beim Ueberleiten von aus kohlensaurem Mangan entwickelter Kohlensäure bis zum Verschwinden jeder Spur unabsorbirbaren Gases, mindestens $^1/_2$ Stunde hindurch fortgesetzt werden müsse; ja bei einigen Analysen, zu denen frisch reducirtes Kupfer benutzt wurde, war Verf. erst nach 1 stündigem Glühen dahin gelangt, dass nur höchst geringe Mengen Gas unabsorbirt blieben und mit der Verbrennung begonnen werden konnte. Schliesslich erschien es als das Bequemste, das mit Wasserstoff behandelte Kupfer sofort im lebhaften Kohlensäurestrom auszuglühen und darnach in verstopfter Flasche für den Gebrauch vorräthig zu halten.

Unter Beachtung dieser Umstände gelangte Verf. bei der volumetrischen Stickstoffbestimmung in Proteïnsubstanzen für die Mehrzahl der Präparate zu Resultaten, die zum Theil gar nicht oder nur wenig von den nach Will-Varrentrapp früher erhaltenen Zahlen abweichen.

Die Differenzen zwischen den Resultaten der Bestimmungen nach beiden Methoden zeigen:

1) dass in verschiedenen Fällen für dasselbe Präparat nahezu gleiche Mengen Stickstoff gefunden worden sind; für andere sind die Differenzen ebenfalls so gering, dass sie noch innerhalb der Fehlergrenzen der Methoden sich bewegen.

2) dass in der Mehrzahl der Fälle die volumetrische Bestimmung beträchtlich höhere Zahlen lieferte, als die Natronkalkverbrennung, letztere also weniger an Stickstoff und zwar 0,29 % bis 1,26 % und mit Ausschluss der Ricinuspräparate 0,29—0,78 %, im Mittel 0,58 %;

3) da alle Fehlerquellen bei der volumetrischen Bestimmung sorgfältigst vermieden worden sind und die Resultate das irgend erreichbare Maass von Genauigkeit beanspruchen dürfen, so kann der Einwand, dass der erhaltene Mehrbetrag auf irgend eine der vorhandenen Fehlerquellen zurückzuführen sei, nicht wohl erhoben werden, es drängt sich vielmehr die Meinung auf, dass die Verbrennung mit Natronkalk un-

zulässig sei, dass die damit erlangten Resulta schwankend seien, bald höher bald niedriger ausfalle und es weniger leicht sei, Fehlerquellen zu erkennen und zu vermeid Bei den sehr zahlreichen, von Ritthausen selbst ausgeführten Sti stoff-Bestimmungen in Pflanzenproteïnkörpern wurde Verf. sehr häu durch erhebliche Abweichungen in den erhaltenen Procentzahlen auf halten und zu Wiederholungen von Analysen genöthigt, ohne dass immer gelang, einige genau übereinstimmende Zahlen zu erhalte trotz der grössten Aufmerksamkeit auf alle Umstände, die von Einfl sein konnten, vermochte der Verfasser keine vollständige Uebereinsti mung herbeizuführen. Folgende Beispiele mögen als Beweis dienen.

Erbsenlegumin Proc. N (gewonnen, aus mit Spiritus aus kochtem Erbsenschrot):
16,67 (titrirt), 16,58 (Platinbest.), 16,40 (titrirt).

do. aus grünen Erbsen:
16,27 (Platinbest.), 16,89 (titrirt), 16,36 (titrirt).

Legumin aus Pferdebohnen:
16,65 (titr.), 16,17 (Platinbest.), 16,91 (titr.), 16,43 (Platinbes 16,68 (titrirt), 16,48 (Platinbest.)

Legumin aus grauen Erbsen:
16,12 (Platinbest.), 16,49 (titrirt).

4) Die mitgetheilten Thatsachen drängen daher zu dem Schluss, d die volumetrische Bestimmung des Stickstoffs unter Beachtung der v handenen Fehlerquellen grössere Sicherheit in Bezug auf die Richtigk der Resultate darbietet und mittelst derselben leicht genaue und un einander übereinstimmende Zahlen zu erreichen sind. Dabei ist Methode unter Anwendung des Zulkowsky'schen Apparats*) so quem, dass sie bei Analysen stickstoffreicher Substanzen vorzuziehen und mit Rücksicht auf die Sicherheit und Zuverlässigkeit vorgezog werden muss.**)

---

*) Diese Zeitschrift 17, 224.

**) Jede Analyse erfordert indess in der Art, wie sie Ritthausen a führt, 5—6 Stunden Zeit, 1 Stunde zum Durchleiten von CO_2 aus dem Kipp'sch Apparat, ½—¾ St. zum Ausglühen des Cu in dem aus kohlens. Mangan du Erhitzen erzeugten CO_2-Strome, 1 St. zur Verbrennung und ca. 3 St. bis z Ablesen des erhaltenen Gasvolumens.

b. Bestimmung näherer Bestandtheile.

Ueber das Reductionsverhältniss des Milchzuckers zu alkalischer Kupferlösung. H. Rodewald und B. Tollens*) haben über das Reductionsverhältniss des Milchzuckers zu alkalischer Kupferlösung ausführliche Untersuchungen angestellt, die um so mehr geboten scheinen, da beim Milchzucker fast Jeder, welcher ihn in dieser Hinsicht geprüft, zu anderen Zahlen gelangte, so dass die letzteren sich zwischen $6^6/_7$ und 8 Mol. Kupferoxyd auf 1 Mol. Milchzucker bewegen. Da die Arbeit einen Auszug nicht wohl gestattet, so geben wir dieselbe mit den eignen Worten der Verfasser wieder:

»Der von uns angewandte Milchzucker war aus käuflichen, ausgesuchten Milchzuckerdrusen durch 4—6 maliges Umkrystallisiren erhalten und stellte völlig weisse, z. Th. mit deutlichen Krystallen besetzte Krusten dar.

Die alkalische Kupferlösung wurde meist auf folgende Weise hergestellt: 60 *g* bestes, käufliches Natronhydrat in Stangen und 173 *g* umkrystallisirtes Seignettesalz einerseits, und 34,639 *g* reiner Kupfervitriol andererseits, wurden in destillirtem Wasser zu je $^1/_2$ Liter gelöst, von diesen Lösungen kurz vor dem Gebrauche gleiche Raumtheile gemischt, und dann hiervon die betr. Anzahl Cubikcentimeter abgemessen. Keine der Lösungen ist länger als 14 Tage nach ihrer Bereitung gebraucht worden. Zuweilen sind Lösungen von im Uebrigen gleicher Zusammensetzung nur mit 70 *g* Natronhydrat statt obiger 60 *g* gebraucht worden, was wir an den betr. Orten anführen werden.

Es ist somit die Fehling'sche Lösung, welche als solche bekanntlich nicht lange haltbar ist, in zwei getrennt aufzubewahrende Theile zerlegt, welche für sich unveränderlich sind. Auch Märcker und Holdefleiss**) sowie Soxhlet***) wenden zur Zuckerbestimmung zwei Lösungen an, welche im Augenblick des Gebrauchs gemischt werden, und von denen eine den Kupfervitriol, die andere Alkali und Seignettesalz enthält.

Märcker und Holdefleiss wenden geringere Concentration an als wir, indem sie die zu 1 *l* Fehling'scher Lösung nöthige Menge Kupfervitriol oder 34,632 *g* zu 1 *l* und die dazu gehörige Menge Alkali

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. B., **11**, 2076. Von den Verf. eingeschickt.

**) Landwirthsch. Jahrbüch. v. Nathusius u. Thiel, Suppl. 1877, S. 130.

***) Chem. Centralblatt, 3. Folge, **9**, 218 u. 236, diese Zeitschr. **18**, 348.

und Seignettesalz ebenfalls zu 1 *l* lösen, so dass die 2 zusamme mischten Liter einem Liter Fehling'scher Lösung entsprechen.

In neuerer Zeit wird bekanntlich meist nicht mehr das urspr liche Titrirverfahren, sondern das von Scheibler*) besonders empfoh gewichtsanalytische benutzt, indem man den betr. Zucker mit ü schüssiger Fehling'scher Lösung erhitzt, das gefällte Kupferox abfiltrirt, wäscht und nach Ueberführung in Kupferoxyd wägt, und wir haben dasselbe vorzugsweise angewandt. Da jedoch nach den U suchungen besonders von Märcker und Holdefleiss**) das urspr liche, einfache Verfahren der Befeuchtung des gefällten Kupferox mit Salpetersäure, Eintrocknen und Glühen kein ganz richtiges Resu gibt, und, wie wir bei früheren Arbeiten ebenfalls bemerkt haben. Lösen des ganzen Niederschlags von Kupferoxydul in Salpetersä Abdampfen und Glühen höchst umständlich und kaum ohne Verlust führbar ist***), haben wir das viel einfachere Verfahren der Reduc des Kupferoxydules mit Wasserstoff und Wägung des Kupfers angewa

Einige Vorversuche im Rose'schen Tiegel zeigten die Brauch keit dieser Methode, jedoch auch, dass leicht geringer Verlust du kleine Verpuffungen etc. entstehen kann, und dass der entweiche Wasserstoff zuweilen etwas grünlich brennt.

Deshalb haben wir später das Kupferoxydul vom Filter in vorher geglühtes und in einem besonderen Glasrohr gewogenes Porzel schiffchen gebracht, die sorgfältig verbrannte Filterasche dazu, darauf das Schiffchen in einem weiteren Rohre aus böhmischem G mit untergelegten Platinblättchen unter Ueberleiten von gereinig Wasserstoff bis zur vollendeten Reduction erhitzt, worauf die Gewic vermehrung des Schiffchens das Kupfer ergab. Auf die von Märcl und Holdefleiss sowie von Soxhlet hervorgehobene geringe Pr pitation von Kupferoxyd durch das Papier wurde ebenfalls geach und dieselbe in den einzelnen Versuchen bestimmt, sie war übrig im Ganzen sehr gering und betrug nur wenige Milligramme.

Obgleich diese Methode befriedigende Resultate ergab. haben sie doch sofort verlassen, als Soxhlet mit seiner eleganten Meth

*) Zeitschr. d. Ver. f. Rübenz.-Ind. im Zollverein **19**, 822. Siehe a Gratama, diese Zeitschr. **17**, 155. Nach G. hat Mulder diese Methode sc 1851 empfohlen.

**) Landwirthsch. Jahrbüch. v. Nathusius u. Thiel, Suppl. 1877, S.

***) Siehe auch Soxhlet l. c, S. 222.

der Asbestfiltration des Kupferoxydules hervortrat, weil sich bequemer und schneller auf diese Weise arbeiten lässt, die Bedenken wegen des durch das Papier niedergeschlagenen Kupfers wegfallen, und weil die Gefahr der Oxydation und Wiederauflösung von gefälltem Kupferoxydul in einem engen und kleinen Asbestfilter geringer ist als in einem Papierfilter, welches grosse Oberfläche bietet.

Bei diesen quantitativen Bestimmungen des Milchzuckers durch Erhitzen mit Fehling'scher Lösung ist durch zahlreiche Versuche von uns von neuem gefunden und näher präcisirt worden, dass folgenden Umständen hierbei Rechnung getragen werden muss, wenn genaue Resultate erhalten werden sollen:

a) der Zeitdauer der Erhitzung,
b) der Verdünnung der Lösungen,
c) dem vorhandenen Ueberschuss an Fehling'scher Lösung.

a) Zeitdauer der Erhitzung.

Um zu ergründen, wie lange man erhitzen muss, um Vollendung der Reaction zu erlangen, haben wir einige Versuchsreihen angestellt, in welchen bestimmte Gemenge von Zucker und Fehling'scher Lösung je 2 oder 4 Minuten lang (vom Beginn des Aufwallens an gerechnet) auf dem Sandbade gekocht wurden, worauf wir filtrirten und das Filtrat weiter kochten; hierbei stellte sich heraus, dass, wenn vorher 2 Min. gekocht war, ein darauf folgendes Kochen von 5 Minuten noch unbedeutende Kupferoxydulabscheidung gab, wenn dagegen vorher 4 Minuten gekocht worden war, das dann erhaltene Filtrat bei 10 Minuten langem Kochen keine Abscheidung mehr lieferte.

Hieraus folgt, dass ein 4 Minuten langes Kochen auf dem Sandbade genügend zur Vollendung der Reaction ist.

Erhitzt man das Gemenge von Milchzucker und Fehling'scher Lösung im Wasserbade, so findet zwar auch bald starke Abscheidung von Kupferoxydul statt, aber das Filtrat von diesem scheidet bei fortgesetztem Kochen im Wasserbade wenn auch nicht viel doch stets im auffallenden Lichte sichtbare Spuren Oxydul noch ab. Dies war der Fall, wenn vorher 5, 10, 15 . . . bis 30 Minuten lang gekocht worden war.

Da das längere Erhitzen im Wasserbade dem kurzen Kochen auf dem Sandbade gegenüber keine Vortheile bot, und die stets bemerkbare, geringe, spätere Abscheidung von Kupferoxydul uns misstrauisch

machte, haben wir das Wasserbad verlassen und in unseren Versuc die gemengten Flüssigkeiten stets 4 Minuten auf dem Sandbade Erlenmeyer'schen Kolben gekocht*); hierbei wurde die auf dün Sandschicht bis zum Beginn des Aufwallens nöthige Zeit, welche a ca. 4 Minuten betrug, nicht mitgerechnet.

b) Die Verdünnung der Lösungen.

Soxhlet hat gefunden und Märcker**) bestätigt, dass Traubenzucker je nach der Verdünnung der aufeinander reagiren Lösungen verschiedene Mengen Kupferoxydul reducirt, beim Milchzuc hat Soxhlet dagegen keine derartigen Differenzen bemerkt.

Wir haben durch eine Reihe von Einzelversuchen, in denen stimmte Mengen Milchzuckerlösung mit entsprechenden Mengen Fe ling'scher Lösung verschiedenen Verdünnungsgrades zusammengebra wurden, constatirt, dass von einem Molecül Milchzucker verschied Mengen Kupferoxydul reducirt werden, je nach dem Grade der V dünnung, und zwar gab ein Molecül krystallisirter Milchzuck $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, unter sonst gleichbleibenden Umständen (auf Milchzucker 160 *cc* Fehling'sche Lösung gerechnet, also gerin Ueberschuss der letzteren), wenn die Fehling'sche Lösung mit f genden Vol. Wasser verdünnt war, die nebenstehenden Zahlen für endlich erhaltenen Atome Kupfer.

Vol. Wasser:	Anzahl der Versuche:	Atome Kupfer: ***)
1	2	7,34
2	2	7,46
3	6	7,47
4	2	7,53
5	6	7,43
6	3	7,44.

Eine andere Reihe mit einem etwas grösseren Ueberschuss Fehling'scher Lösung (auf 1 *g* Milchzucker 180 *cc*) gab folgen Zahlen:

Vol. Wasser:	Anzahl der Versuche:	Atome Kupfer:
1	2	7,45
3	3	7,57
6	2	7,49.

*) Um Stossen und Ueberkochen zu vermeiden, schüttelt man zuweilen oder rührt mit einem Glasstabe.

) Chemisches Centralblatt, 3. Folge, **9, 584. Diese Zeitschr. **18**, 348.

***) Cu = 63,172 nach Hampe. Nimmt man Cu = 63,4, so reducirt 1 M Michzucker 0,03 Atome Kupfer weniger.



Aehnliche, noch bestimmtere Resultate haben andere Versuche ergeben, und es zeigt sich also, dass gegen sehr wenig verdünnte Fehling'sche Lösung der Milchzucker eine etwas geringere, reducirende Kraft äussert als gegen stärker verdünnte, und wie die unten folgenden Versuche es näher erläutern, ist es wahrscheinlich, dass die stärkere Einwirkung von Alkali auf den Zucker, welche in der concentrirten Lösung stattfindet, die Ursache der Differenzen ist, indem ein gewisser Antheil Zucker zerstört wird, ehe er Zeit hat, Kupferoxyd zu reduciren.

Bei noch stärker (6—9 fach) verdünnter Fehling'scher Lösung scheint die Menge des Kupferoxydules der in nur 3—5 fach verdünnter Lösung gefällten Menge gegenüber wieder abzunehmen, sei es durch verringerte Reduction, veranlasst durch Mangel an Alkali,*) sei es durch Wiederauflösung von etwas Oxydul während des lange dauernden Filtrirens des grossen Flüssigkeitsquantums.

c) Einwirkung von überschüssiger Fehling'scher Lösung.

Wie Soxhlet und auch Märcker bei der Dextrose und Soxhlet beim Milchzucker gefunden, wird um so mehr Kupferoxydul durch dieselbe Quantität Zucker abgeschieden, je mehr Ueberschuss an Kupferlösung vorhanden ist, und, wie die oben angeführten Zahlen schon zeigen, veranlasste in unseren Versuchen eine Vermehrung der Fehling'schen Lösung von 160 *cc* auf 180 *cc* für 1 *g* Milchzucker **) die Reduction von ca. $^1/_{10}$ Atom Kupfer mehr; hierbei blieben die Filtrate blau. Wenn jedoch weniger Kupferlösung genommen wurde, so dass das Filtrat grünlichblau, grünlich oder gelbgrünlich war oder so wenig Kupfer enthielt, dass es nur durch die mehr oder weniger starke Bräunung mit Schwefelwasserstoff und Salzsäure erkennbar war, so wurde weniger Kupfer von 1 Mol. Milchzucker reducirt. Z. B. bei mit dem gleichen Vol. Wasser verdünnter Fehling'scher Lösung:

bei	145,8 *cc*	F. L.	auf	1 *g*	M.-Z.	7,23	At.	Kupfer	
«	146,1 «	«	«	1 «	«	7,27	«	«	
«	149,7 «	«	«	1 «	«	7,25	«	«	
«	151,2 «	«	«	1 «	«	7,32	«	«	
«	152,3 «	«	«	1 «	«	7,35	«	«	u. s. w.

*) Aehnliches hat Heinrich an der Dextrose beobachtet, s. Chem. Centralblatt, 3. Folge, **9**, 409. Diese Zeitschr. **18**, 352.

**) In den meisten Versuchen ist entweder genau oder annähernd 0,25 *g* angewandt worden.

Wie oben bemerkt, ist zu den bezeichneten Versuchen Fehlin sche Lösung mit 60 *g* Natronhydrat auf 1 Liter angewandt word eine Reihe von Versuchen haben wir jedoch mit Fehling'scher sung, welche 70 *g* Natronhydrat auf 1 Liter enthielt, angestellt wenn auch recht geringe, so doch constante Differenzen mit den ol angeführten Zahlen bemerkt; z. B. reducirte, wenn auf 1 *g* Milchzuc 160 *cc* dieser etwas alkalireicheren Flüssigkeit angewandt wurden. Mol. Milchzucker bei 3facher Verdünnung der Fehling'schen Lös im Mittel von 3 Versuchen 7,41 Atome Kupfer, wenn 5fache Verd nung angewandt wurde, im Mittel von 2 Versuchen 7,34 Atome Kup während die früheren dem entsprechenden Zahlen 7,47 und 7,43 war Es erklärt sich dies leicht durch die Wirkung des Alkalis auf den Mil zucker, welches, so nothwendig es auch in gewisser Quantität ist, die Reaction zu ermöglichen, doch, falls es zu concentrirt ist, den Zuc theilweise zerstört, ehe er auf die Kupferlösung wirken kann.

Es fällt der Gehalt eines Liters von 60 *g* Natronhydrat in Grenzen der Vorschrift, welche Fehling ursprünglich gegeben hat; lautet nämlich Fehling's Originalvorschrift *) folgendermaassen:

40 *g* krystallisirter Kupfervitriol,
160 *g* neutrales weinsaures Kali,
600—700 *g* Natronlauge **) von 1,12 spec. Gew.,

das ganze auf 1154,4 *cc* verdünnt.

Auf 1000 *cc* umgerechnet beträgt dies:

34,6504 *g* Kupfervitriol,
138,6 *g* neutrales weinsaures Kali,
54,6—63,7 *g* Natronhydrat.

Eine kleine Vermehrung des Gehalts an Alkali hat in unseren V suchen schon das Entstehen kleiner Differenzen veranlasst, und dies w

*) Ann. Chem. Pharm. **72**, 106. Bödeker (Ann. Chem. Pharm. 1(264 wendet 480 *cc* Natronlauge von 1,14 spec. Gew. = 67,3 *g* Natrionhydrat

) Wenn, wie an manchen Orten angegeben, statt der von Fehling v geschriebenen 600—700 *g* Natronlauge 600—700 *cc* genommen werden, so e spricht dies 672—784 *g* Lauge auf 1154,4 *cc* oder für 1 Liter berechnet, ein Gehalte von 61,1—71,3 *g* Natronhydrat. Eine Zusammenstellung der sehr v schiedenartigen, in der Literatur verbreiteten Angaben über die Herstellu von Fehling'scher Lösung wird in der ausführlichen Abhandlung erfolg Natronlauge von 1,12 spec. Gew. hält nach Gerlach (diese Zeitschrift **8, 2 10,5 % Na ΘH.

wohl noch mehr der Fall sein, wenn man andere Vorschriften anwendet, in denen der Gehalt an Alkali noch höher steigt.

Wir sind völlig bei der Vorschrift mit 60 *g* Natronhydrat stehen geblieben, lösen:

a) 34,639 *g* Kupfervitriol zu 500 *cc*,

b) 60 *g* Natronhydrat in Stangen,

173 *g* Seignettesalz (umkrystallisirt) zu 500 *cc*

und mischen (höchstens einige Stunden vor dem Gebrauch) gleiche Raumtheile der beiden Lösungen, um Fehling'sche Lösung von ursprünglichem Wirkungswerth zu erhalten.

Wenn Soxhlet zu den Proben mit Milchzucker dieselbe Lösung angewandt hat, welche er (s. l. c. S. 219) zu den Versuchen mit Dextrose benutzt hat, so hat er nur 40 *g* Natron oder 51,6 *g* Natronhydrat angewandt, also etwas weniger als die von uns benutzten 60 *g*, dies ist, wie die Vergleichung der von Soxhlet und der von uns gefundenen Zahlen es erweist, jedoch wohl ohne erheblichen Einfluss auf das Resultat gewesen.

Wie schon erwähnt ist erst in neuerer Zeit die gewichtsanalytische Bestimmung von Zuckerarten, besonders auf Scheibler's Empfehlung, in Gebrauch gekommen, früher dagegen ist stets titrirt worden, indem man in das abgemessene Volum verdünnter oder nicht verdünnter Fehling'scher Lösung so lange Zuckerlösung einfliessen liess, bis die über dem Kupferoxydul stehende Flüssigkeit möglichst farblos geworden war, oder wohl auch bis sich in derselben mit Salzsäure und Schwefelwasserstoff oder Blutlaugensalz kein Kupfer mehr nachweisen liess.

Das Urtheil darüber, ob die Flüssigkeit farblos geworden ist oder nicht, ist selbst bei reinen Flüssigkeiten nicht leicht, völlige Gewissheit über die Beendigung der Reaction ist sehr schwer zu erlangen und bei gefärbten oder unreinen Flüssigkeiten wohl gar nicht. Unbequem ist die Reaction auf Kupfer mit Schwefelwasserstoff und bringt Verluste herbei, wenn man nicht die Titration vielfach wiederholen will *); sie veranlasst ferner auch leicht Täuschung, da, falls man nicht sehr rasch operirt, sich während des Filtrirens der Probe leicht Kupfer wieder löst und zu der Meinung Anlass gibt, es sei noch Kupfer in Lösung. Die umgekehrte Reaction, nämlich mit Fehling'scher Lösung auf das Vor-

*) Die von Baswitz (Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **11,** 1445) vorgeschlagene hübsche Tüpfelprobe möchte meist zu unempfindlich sein.

handensein von zuviel zugesetztem Zucker, kann man nicht anwend da, wie wir uns überzeugt haben, selbst mehrere Cubikcentim Ueberschuss an einprocentiger Milchzuckerlösung von der grossen Me des gegenwärtigen Alkali's so zersetzt werden, dass nach einige Mi ten langem Kochen der überschüssige Zucker nicht mehr auf neue F ling'sche Lösung wirkt.

Wir haben eine Reihe von Titrirversuchen angestellt auf die We dass 50 *cc* Fehling'scher Lösung (25 *cc* Kupferlösung und 25 *cc* T tratlösung) mit soviel Wasser verdünnt, dass dieses — die einprocent Milchzuckerlösung mit eingerechnet — resp. das 3 bis 6 fache der F ling'schen Lösung betrug, zum Kochen erhitzt wurden, und die Zuck lösung bald langsam, bald rasch, oder auch auf einmal in der gan erforderlichen Menge hinzugegeben wurde, bis die überstehende Flüs keit farblos oder vielmehr hellgelblich war, und Kupferreaction Schwefelwasserstoff und Salzsäure im Filtrat nicht mehr eintrat, o allenfalls in ca. 5 *cm* dicker Schicht noch eine wahrnehmbare Verfärbu sich mit diesem Reagens zeigte. Wurde die Zuckerlösung langsam e getragen, brauchte man weniger derselben, operirte man rasch o brachte die ganze erforderliche Menge gleich hinzu, so brauchte m mehr derselben, um völlige Reduction zu erhalten.

Ohne über die definitive Zahl uns jetzt näher zu äussern, begnüg wir uns, anzuführen, dass für den unten näher präcisirten Zweck s aus unseren Versuchen mit hinreichender Genauigkeit ergibt, dass Mol. Milchzucker, wenn er nicht successive, sondern auf einmal 3—4 fach verdünnten nicht überschüssigen Fehling'schen Lösung h zugesetzt wird, zwischen 7,4 und 7,5 Atome Kupfer reducirt *).

Mit Entschiedenheit ist neuerdings Soxhlet **) gegen die Anwe dung der gewichtsanalytischen Methode bei Bestimmung der Dextro aufgetreten, und hat er der Anwendung des Titrirens beim Bestimm dieses Zuckers unter Anwendung der von ihm angegebenen Modi cationen das Wort geredet, indem er erklärt, »dass eine gewichtsan lytische Zuckerbestimmung mittelst alkalischer Kupferlösung ganz u möglich ist.«

Beim Milchzucker hat Soxhlet nicht so grosse Differenzen b Gegenwart oder bei Abwesenheit eines Ueberschusses von Fehling

*) Nach unseren Versuchen mit sehr geringem Ueberschuss sollte man ei etwas geringere Zahl erwarten.

) Chem. Centralblatt, 3. Folge, **9, 237.

scher Lösung gefunden, sie sind jedoch, wie auch die übrigen Unregelmässigkeiten, vorhanden, und es würde also auch beim Milchzucker die Gewichtsmethode unbrauchbar sein müssen.

In Betreff der Dextrose hat Märcker*) sich bereits gegen Soxhlet ausgesprochen, und hinsichtlich des Milchzuckers kommen wir zu dem Schlusse, dass die Methode der gewichtsanalytischen Bestimmung desselben, wenn die nöthigen Vorsichtsmaassregeln beobachtet werden, eine völlig brauchbare und sogar recht genaue Methode ist, und dass wir sie dem alleinigen Titriren vorziehen.

Wie sich aus dem Obenstehenden ergibt, ist das Einhalten einer bestimmten Verdünnung sowohl, als auch eines bestimmten, sich stets gleich bleibenden Ueberschusses an Fehling'scher Lösung nöthig.

Um einen stets gleichbleibenden Ueberschuss an Fehling'scher Lösung zu erhalten (am besten 160 *cc* auf je 1 *g* krystallisirten Milchzucker) muss man annähernd die vorhandene Menge des Milchzuckers kennen. Dies erfordert vorhergehendes Titriren auf gewöhnliche Art, und hierdurch erfährt man auch, wie viel Wasser durch die Zuckerlösung der Fehling'schen Flüssigkeit hinzugebracht wird und wie viel man ausserdem zusetzen muss, damit letztere am Ende des Versuches ihr 3—4 faches Volum Wasser enthalte.

Wie oben angegeben, gibt das Titriren verschiedene Resultate, je nach der Schnelligkeit, mit welcher man die Zuckerlösung einfliessen lässt; um möglichst genaue Resultate zu erhalten, muss man 2 oder 3 Titrationen ausführen, indem man bei der zweiten die in der ersten nöthig gewesenen Cubikcentimeter Zuckerlösung gleich zu Anfang der Operation hinzusetzt und natürlich ebenfalls den in der ersten Titrirung nur ungefähren Wasserzusatz, wie angegeben, regulirt. Die dritte Titration mit der bei der zweiten gefundenen Anzahl Cubikcentimeter Zuckerlösung beginnend, wird das Resultat liefern.

1 Mol. Milchzucker hat dann zwischen 7,4 und 7,5 Atome Kupfer reducirt, und man benutzt am besten die Zahl, welche sich aus den oben angeführten, gewichtsanalytischen Bestimmungen ergibt, nämlich (als Durchschnitt der Versuche mit 160 *cc* mit 2—5 Vol. Wasser verdünnter Fehling'scher Lösung auf 1 *g* Milchzucker) 7,47 Atome Kupfer. Wenn 1 Mol. Milchzucker 7,47 Atome Kupfer reducirt, entspricht dies einer Anzeige von 6,700 *mg* Milchzucker auf 1 *cc* Fehling'scher Lö-

*) Chem. Centralblatt, 3. Folge, **9**, l. c.

sung, und man erfährt durch Multiplication der angewandten Menge dieser Zahl ziemlich (und für die meisten gewöhnlichen Zwecke genügend) genau die gegenwärtige Menge Milchzucker.

Hierauf berechnet man die zur Gewichtsanalyse nöthigen Me der Lösungen, und es ergibt das durch 4 Minuten langes Kochen. triren, Reduciren etc. erhaltene Kupfer dann die genauere Zahl für Milchzucker. Hierzu muss man das erhaltene Kupfer mit 0,763 m pliciren, wie sich ergibt, wenn man bedenkt, dass 1 Mol. Milchzu unter obigen Umständen 7,47 Atomen Kupfer entspricht, denn es l men dann auf

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \text{ oder } 360 \, mg \text{ Milchzucker}$$

$$7{,}47 \times 63{,}172 \text{ oder } 471{,}896 \, mg \text{ Kupfer,}$$

und hieraus berechnet sich der obige Multiplicationsfactor nach

$$471{,}895 : 360 = 1 : 0{,}763.$$

IV. Specielle analytische Methoden.

Von

H. Fresenius und C. Neubauer.

1. Auf Lebensmittel, Handel, Industrie, Agricult und Pharmacie bezügliche.

Von

H. Fresenius.

Die Bestimmung des Ammoniaks in natürlichen Wassern fi A. Houzeau*) durch directes Titriren mit einer sehr verdünnten S von bekanntem Gehalt aus; er empfiehlt eine solche, von der 0,1 *mg* Ammoniak entspricht. Er bedient sich dabei einer weinrotl färbten Lackmustinctur.**) Diese Tinctur wird durch Alkalien gebl durch Säuren zwiebelroth gefärbt und soll sehr empfindlich sein. N

*) Compt. rend. **84,** 550 und **85,** 152.

**) Zur Bereitung derselben gibt der Verfasser folgende Vorschrift: Zi lich concentrirte blaue Lackmustinctur wird mit verdünnter Schwefelsäure a säuert, bis sie eine bleibend weinrothe Farbe angenommen hat, d. h. bis 2 Tropfen derselben auf einem warmen Porzellanteller (30°) nach dem Eintrock einen weinhefefarbigen (couleur lie de vin) Flecken hinterlassen. Hierauf f man der weinrothen Lackmustinctur behufs besserer Conservirung et Phenol zu.

den Angaben des Verfassers lässt sich mit derselben im Wasser $^1/_{2000000}$ ja selbst noch $^1/_{4000000}$ freien Ammoniaks entdecken.

Handelt es sich um die Prüfung eines natürlichen Wassers, so versetzt man zunächst mit der weinrothen Lackmustinctur; wird dieselbe nicht verändert, so ist kein Ammoniak oder doch weniger als $^1/_{2000000}$ vorhanden, tritt Blaufärbung ein, so ermittelt man die Menge des dadurch angezeigten Ammoniaks durch Titriren mit der oben genannten Säure bis zum Eintritt der weinrothen Färbung. Die vom Verfasser mitgetheilten Beleganalysen, welche mit Lösungen von bekanntem Ammongehalt ausgeführt sind, weisen genaue Resultate auf.

Um den Titer der Säure zu stellen oder zu controliren, bedient sich Houzeau nicht des kohlensauren Natrons, sondern er verwendet hierzu Ammonlösungen von bekanntem Gehalt, welche er aus abgewogenen Mengen reinen Chlorammoniums durch Destillation mit einem Ueberschuss von Kali, Natron, Kalk etc. und völliges Aufsaugen*) des freigemachten Ammoniaks darstellt.**)

Nachweisung organischer Stoffe im Wasser. Bereits Bouchardat benutzte zur Nachweisung thierischer Zersetzungsproducte einen wässrigen Galläpfelauszug und Fauré Galläpfeltinctur. H. Kämmerer***) empfiehlt ebenfalls Tannin zur Fällung thierischer Fäulnissstoffe im Wasser. Er glaubt, dass die Tanninfällungen (von 54 Brunnenwassern gaben nur 24 keinen Niederschlag) Leim enthalten, und dass das Vorkommen des Leims in Grundwassern, in einigen Fällen sogar in grösserer Menge, nicht mehr bezweifelt werden könne. Es wird Tannin als »ein wahres Gruppenreagens« für eine grosse Anzahl und gerade die am leichtesten in Fäulniss übergehenden Körper angesehen.

Hierzu bemerkt H. Hager †), dass er im Jahre 1866 zu einer Zeit, während welcher gerade die asiatische Cholera in Berlin herrschte, vielfach Gelegenheit gehabt, das Brunnenwasser in den am meisten heim-

*) Um dessen sicher zu sein, löst man den abgewogenen Salmiak in 1500 cc Wasser, übersättigt mit Kali oder dergl. und destillirt in weniger als $1^1/_2$ Stunden 500 cc ab. In dem Destillat ist dann nach den Versuchen des Verfassers die Gesammtmenge des Ammoniaks enthalten, wenn es sich um Quantitäten von 6 bis 50 mg handelt.

**) Bezüglich zweier etwas abweichenden Verfahrungsweisen zur Herstellung der Ammonlösungen von bekanntem Gehalt verweise ich auf die Originalabhandlung.

***) Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] **14**, 322.

†) Pharm. Centralhalle **18**, 294.

gesuchten Gegenden dieser Stadt zu untersuchen. Das Wasser
Brunnens auf dem Hofe alte Jacobsstrasse 13, in dessen Nähe frü
auch ein Friedhof gewesen sein soll, zeigte sich in seinem Verhal
besonders interessant. Dasselbe war selten völlig klar, enthielt rei
lich Ammoniak, Kalksalze und Nitrite und gab auf Zusatz von Tan
oft erst nach 10—15 Minuten flockige Niederschläge, welche ni
immer ein gleiches Volumen einnahmen. Das am frühen Morgen
schöpfte Wasser ergab fast jedesmal, mit Tannin versetzt, sofort ei
starken Niederschlag, welcher gesammelt und mit Aether-Weingeist
handelt eine Lösung gab, die beim Stehen einen schleimigen, flocki
Bodensatz fallen liess, welcher nur Spuren von Kalk enthielt und
trocknet beim Verkohlen sein animalisches Wesen, aber doch nie
des Leimes erkennen liess. Das am Nachmittage frisch geschöpfte Wa
(nachdem also der Brunnen von den zahlreichen Bewohnern des Ha
viel benutzt worden war) zeigte sich gegen Tannin anfangs kaum empfi
lich, wohl aber nach einigen Stunden, oder das mit Tanninlösung v
setzte Wasser trübte sich im Laufe einer Stunde, und bot nach z
Stunden einen reichlichen, doch nie so voluminösen Niederschlag.
das einige Stunden gestandene Wasser.

Die mikroskopische Untersuchung zeigte, dass das am frühen Mor
geschöpfte Wasser reich war an todten und lebenden Algen, das
Nachmittag geschöpfte enthielt nur wenige, sie bildeten sich aber
Zeit von wenigen Stunden in unendlicher Menge.

Die Art der Algen war nicht eine und dieselbe. Einige zeig
eine elliptische Form (Gloeothece und Aphanothece) und die meisten
hörten den Oscillerien (Vibrionen) an.

Das beschriebene Verhalten des Wassers weist darauf hin, dass
Tanninniederschlag den im Wasser vorhandenen Schleimalgen sein E
stehen verdanke, dass die Reste der abgestorbenen oder absterbend
Algen überhaupt zunächst durch Tannin gefällt, die lebenden Alg
durch Tannin getödtet und dann erst gefällt werden und dass von d
Annahme eines Leimgehalts im Wasser demgemäss Abstand genomm
werden muss.

Bei neuerlicher Untersuchung des Wassers von Brunnen aus d
Höfen der Köpnicker Strasse hat sich ergeben, dass die Disposition z
Algenbildung in um so stärkerem Maasse vorhanden ist, jemehr d
Wasser organische (extractive) Substanz enthält, und dass ein Wasse
welches in seinem Verdampfungsrückstand kaum Spuren organischer M



terie ergab, bis zu 2 Tagen im leicht bedeckten Glase an einem kühlen Orte stehen konnte, ehe die Algenbildung vor sich ging.

Ueber die Veränderlichkeit des Rothweinfarbstoffes. J. Erdmann *) hat eine Reihe von Versuchen über das Verhalten des Farbstoffes verschiedener Jahrgänge einer und derselben Sorte echten Bordeaux-Weines angestellt und ist zu dem beachtenswerthen Resultate gelangt, dass sich Natur und Reactionen des Rothweinfarbstoffes bei längerem Lagern nicht unerheblich verändern.

Salicylsäure im Wein weist Yvon **) nach, indem er 20 *cc* desselben mit 0,5 *cc* Salzsäure versetzt, darauf 3 *cc* Aether hinzugiesst und die mit dem Finger geschlossene Röhre mehrmals umdreht. Die ätherische Lösung wird direct auf eine Lösung von Eisenchlorid gegossen. Eine violette Zone an der Berührungsstelle zeigt Salicylsäure an. Verdunstet man die abgehobene ätherische Lösung für sich, so kann die zurückbleibende Salicylsäure auch an ihren physikalischen Eigenschaften erkannt werden.

Ueber die Einwirkung des Chlors und Broms auf Fuchsin. Kürzlich hat F. Flückiger***) angegeben, dass verdünnte Fuchsinlösungen durch Zusatz von Chlorwasser auffallend verdunkelt und dann missfarbig würden, während etwas Bromdampf eine sehr reiche violette Färbung oder nach einiger Zeit die Abscheidung violetter Flocken bewirke; in beiden Fällen soll die dunklere Färbung sehr beständig sein. Da die Farbstoffe des Weins und der Himbeeren durch Brom und Chlor augenblicklich zerstört werden, so empfahl Flückiger Chlorwasser oder Brom zur Prüfung des Weines und Himbeersyrups auf Fuchsin.

E. Schaer†) hat über die Einwirkung des Chlors und Broms auf Fuchsin neuerdings Versuche angestellt und ist dabei zu folgenden Resultaten gelangt. Verdünnt man eine alkoholische Lösung von reinstem krystallisirtem Fuchsin mit Wasser bis zur hellrothen Färbung, so wird die Lösung durch einige Tropfen Chlor- oder Bromwasser oder durch minimale Mengen von Bromdampf entfärbt. Sind die Lösungen hingegen aus unreinem Fuchsin oder Fuchsin-Mutterlauge bereitet, so führen die-

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **11**, 1870.

) Pharm. Zeitschr. f. Russland **16, 556.

***) Zeitschr. d. österr. Apothekervereins **15**, 363 und diese Zeitschr. **17**, 108.

†) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. **15**, 99 und Arch. Pharm. **10**, 376 (1878).

selben öfters geringe Mengen unveränderten Anilins mit, und es tritt (
eine Bleichung nicht ein.

Da Schaer's Angaben mit denen von Flückiger nicht
Einklange stehen, so habe auch ich über den Gegenstand einige '
suche angestellt, zu denen ich mich reinsten, krystallisirten Diam
fuchsins von Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M., sowie
Kalle & Co. in Biebrich a. Rh. und einer Sorte Rohfuchsins bedie
Es wurden alkoholische Lösungen der drei Fuchsinsorten dargestellt
bis zur hellrothen Farbe mit Wasser verdünnt. Chlorwasser und Br
dampf entfärbten die beiden reinen Fuchsinsorten sofort, bei dem I
fuchsin dagegen wurde die Flüssigkeit auf Zusatz der genan
Reagentien missfarbig. Dasselbe Verhalten zu Chlor und Brom ze
Rothwein, dem kleine Mengen der drei Fuchsinlösungen zugefügt wa
die mit reinem Fuchsin versetzten Proben wurden sofort entfärbt.
mit Rohfuchsin versetzte missfarbig.

Versetzte man aber eine Lösung reinen Fuchsins mit ganz w
einer Auflösung von Anilin in Wasser, so wurde sie durch Chlorwa
dunkelviolett gefärbt; Brom bewirkte anfangs eine dunklere Färb
dann Ausscheidung von violetten Flocken.

Durch die Ergebnisse meiner Versuche werden demnach E. Schae
Angaben vollkommen bestätigt. H. F.

Zum Nachweis der Pikrinsäure im Bier schüttelt D. Vital
10 *cc* Bier mit 5 *cc* Amylalkohol, verdunstet die amylalkoholische Lös
und unterwirft kleine Antheile des Rückstandes der Einwirkung
Schwefelammonium, ammoniakalischem Kupfersulfat und von Kaliumsal
zur Hervorbringung der bekannten Reactionen der Pikrinsäure.

Zum Nachweis freier Schwefelsäure im Essig**) benutzt J.
Huber***) die schon von v. Kobell, Schönn, Maschke zum Na
weis der Molybdänsäure empfohlene, mit der Temperatur wechseln
Farbenerscheinung, welche beim Zusammenbringen von Molybdänsä
und Schwefelsäure unter bestimmten Bedingungen auftritt. Der Verfas
räth folgendermaassen zu verfahren: Man verdampft einige Trop
einer gesättigten, ganz neutralen Lösung von molybdänsaurem Amm

*) Gazz. chim. ital. durch Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **10,**

) Vergl. hierzu diese Zeitschr. **4, 219; **13,** 459; **16,** 117; **17,** 223, 236

***) Corr.-Bl. d. Ver. analyt. Chemiker, **1,** 31.

auf einem reinen, in geeigneter Weise gebogenen Platinblech zur Trockne, gibt dann ein paar Tropfen des auf Schwefelsäure zu untersuchenden Essigs darauf, und erwärmt langsam über einer Gaslampe, lässt aber nur soviel verdunsten, dass die Substanz noch feucht bleibt. Nimmt man nun das Platinblech von der Lampe fort, und kühlt es durch Daraufblasen ab, so erscheint, wenn freie Schwefelsäure im Essig war, sofort eine deutliche blaue Färbung, welche bei erneutem Erwärmen wieder verschwindet, aber bei neuer Abkühlung durch Blasen sich wieder deutlich zeigt.

Das specifische Gewicht der Butter und anderer Fette bestimmt C. Estcourt*) nicht für den festen, sondern für den geschmolzenen Zustand. Ein Probirröhrchen wird mit dem zu untersuchenden Fette gefüllt und in ein Paraffinbad getaucht, welches auf dem Deckel eines kleinen Wasserbades befestigt ist; letzteres hat eine besondere Oeffnung zum Entweichen des Dampfes. Sobald nach dem Erhitzen des Wasserbades das Paraffin flüssig ist, senkt man einen Thermometer ein, und sowie das Fett geschmolzen ist, taucht man den Senkkörper einer hydrostatischen Wage in dasselbe. Ist die Temperatur bis 98^0 gestiegen, so bleibt sie einige Zeit constant, und man bestimmt dann das specifische Gewicht wie gewöhnlich.

E. Königs**) erkennt die Vorzüge der Estcourt'schen Methode an, hält es aber für rationeller, das spec. Gewicht der Fette bei 100^0 statt bei 98^0 zu bestimmen. Bei dem von ihm construirten Wasserbad fällt das Paraffinbad Estcourt's weg und sind die zur Aufnahme des klaren Fetts bestimmten Glascylinder bis fast zur Mündung direct von dem Dampf heftig kochenden Wassers umgeben. Das benutzte Wasserbad ist zur Aufnahme von 4 Röhren eingerichtet, und sonst ähnlich construirt, wie das Estcourt's, auch ist für Erhaltung eines constanten Wasserniveaus Sorge getragen. Das specifische Gewicht bestimmt Königs nicht mit der Mohr-Westphal'schen Wage, sondern mit Hülfe von eigens construirten kleinen Aräometern, deren Angaben für 100^0 mit denen des obigen Instrumentes übereinstimmen. Diese Aräometer sind ca. $5^1/_2$" lang und mit einer Scala von 0,845—0,870 versehen. Die mit Hülfe des angewandten Apparates ausgeführten Bestimmungen ergaben für Mischungen von Naturbutter mit fremden Fetten

*) Chem. News **34**, 254.

) Industrie-Blätter **15, 455.

0,859—0,865 spec. Gew., für reine Naturbutter 0,865—0,868, m
0,867 spec. Gew.

Erkennung geölten Weizens. Die bisher vorgeschlagenen Erk
nungsmittel wie Curcuma, Camphor, Behandlung mit Fett lösen
Mitteln, bewähren sich nach Himly *) bald aus diesem, bald
jenem Grunde nicht. Dagegen soll folgende höchst einfache Meth
nichts zu wünschen übrig lassen. Man schüttelt den zu untersuchen
Weizen in einem völlig reinen und trocknen Gläschen mit einer klei
Menge des zum Bedrucken der Etiquetten etc. angewandten, feinst
mahlenen Broncepulvers, bringt ihn dann auf trocknes Filtrirpapier
reibt ihn damit. Geölter Weizen vergoldet sich dabei schön, von ni
geöltem reibt sich das Broncepulver wieder ab.

Ueber Mehlverfälschungen hat J. Skalweit **) eine längere
handlung veröffentlicht, auf die hier nur hingewiesen werden kann,
sie nichts wesentlich neues enthält.

Untersuchungen über die Zusammensetzung des Holzes hat
Thomsen ***) angestellt und darüber in einer längeren Abhandlu
berichtet, auf welche hier nur aufmerksam gemacht werden kann,
der Verfasser noch nicht zur Ausbildung einer analytischen Methode
langt ist.

Beiträge zur Prüfung des Papieres hat C. Wurster †) geliefe
Bei der Aschenbestimmung räth er in ähnlicher Weise
verfahren, wie bei der Veraschung von Filtern. Ein Streifen Papi
von 3—4 *cm* Breite, im Gewichte von 1—2 *g* wird genau abgewoge
zu einem möglichst harten Cylinder zusammengerollt und dieser da
von der Mitte nach beiden Seiten mit Platindraht so umwickelt, da
an der einen Seite der Platindraht etwa 2 *cm*, an der anderen et
13—16 *cm* übersteht. Das längere Drahtende wird auf irgend ei
Art befestigt, — sehr gut eignet sich hierzu eine kleine Flasche m
Stöpsel — wobei der Cylinder so gedreht wird, dass er horizontal u
in den oberen Theil einer Gas- oder Spiritusflamme zu liegen komm
Das Ganze wird auf einen scharf satinirten Bogen weissen Papier
gebracht und die brennende Flamme darunter gestellt; wenn das P

*) Chem. Centralblatt [3. F.] **9**, 715.
) Dingler's pol. Journ. **227, 571.
***) Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] **19**, 146.
†) Dingler's pol. Journ. **227**, 179; **228**, 168; **229**, 538.

pier brennt, kann man die Flamme etwas entfernen, da das Verbrennen von selbst weiter vor sich geht. Wenn alles verkohlt ist, stellt man die Flamme wieder unter. Wird die Asche nicht von selbst weiss, so muss man stärker erhitzen und wenn alles glüht die Flamme entfernen, um dem Sauerstoff Gelegenheit zu geben die Kohle zu oxydiren. Das Ende der Operation erkennt man daran, dass beim Entfernen der Flamme die Gluth rasch verschwindet. Sollte der obere Theil des Cylinders noch schwarz sein, während der untere schon weiss ist, so kann man die Spirale herumdrehen, was sich ohne Verlust bewerkstelligen lässt. Nach dem Erkalten zieht man an beiden Enden die Spirale aus einander, die Asche fällt heraus auf ein untergestelltes, vorher gewogenes Schälchen und wird gewogen. Fallen während des Verbrennens Theilchen der Asche auf das untergelegte Papier, so werden sie, sofern sie bereits weiss gebrannt sind, mit einem feinen Pinsel oder einer Federfahne in das Schälchen gebracht, anderenfalls legt man sie mit Hülfe eines kleinen Drahts wieder auf die Spirale und brennt sie weiss. Bei Anwendung von 1 *g* Papier und gut gewickelter Rolle dauert eine Veraschung etwa 5 Minuten. Da die Verbrennung allein vor sich geht, so kann man unterdessen Papier zu einer anderen Bestimmung abwägen und vorbereiten. Steht nur eine Wage von geringerer Empfindlichkeit zu Gebote, so kann man an Stelle von 1 *g* Papier 5—10 *g* abwägen, davon 3—5 Rollen machen, diese einzeln einäschern und die vereinigten Aschen wägen.

Kennt man den Aschengehalt einer Papiersorte in ungefülltem Zustande, so ergibt ein bei der Aschenbestimmung des gefüllten Papieres erhaltenes Plus die Menge der zur Füllung verwandten Mineralsubstanzen, doch ist dabei zu beachten, dass einige zur Füllung des Papieres häufig benutzte Substanzen z. B. Kaolin und Gyps bei starkem Glühen ihren Wassergehalt ganz oder theilweise verlieren.

Handelt es sich um gefärbte Papiere, so ist der Natur der Farbstoffe Rechnung zu tragen, namentlich ist bei mit bleihaltigen Farbstoffen tingirten Papieren an Stelle des Platindrahtes ein Eisen- oder Kupferdraht beim Einäschern zu verwenden.

Zur Bestimmung des Harzes und der Stärke im Papiere bedient sich Wurster des folgenden Verfahrens:

Man wägt einen 4—5 *cm* breiten Streifen des zu untersuchenden Papieres im Gewichte von 0,5—1,5 *g* ab, trocknet denselben und wägt wieder zur Bestimmung des Wassergehaltes. Der Streifen wird dann

der Länge nach in kleine, 3—4 *mm* breite Falten zusammengelegt in einem kleinen Gefässe mit Alkohol, dem einige Tropfen Salzs zugesetzt werden, gekocht. Durch das in Lösung gehende Harz der Alkohol gelb gefärbt. Die Harzlösung wird, wenn die Färl nicht mehr zunimmt, abgegossen, das Papier sorgfältig mit Alkohol gespült oder besser noch 2—3 mal mit frischem Alkohol ohne Salzs ausgekocht, dann zwischen Filtrirpapier abgepresst, getrocknet und wogen. Der Gewichtsverlust, abzüglich der aufgelösten mineralis Bestandtheile, ergibt die Menge des im Papier vorhandenen Ha Beim Verdünnen der Harzlösung mit Wasser trübt sich diese st Stärke konnte in dem ersten alkoholischen Extracte nie nachgewi werden. Der harzfreie Papierstreifen wird nun zur Entfernung Stärke wieder gefaltet und so lange im bedeckten Gefässe mit g chen Raumtheilen Alkohol und Wasser, sowie einigen Tropfen S säure gekocht, bis das mit Wasser gut abgespülte Papier durch J lösung nicht mehr gefärbt wird. In den meisten Fällen wird $^{1}/_{2}$—1 stündiges Kochen genügen. Der Streifen wird dann heraus nommen, mit frischem Alkohol und Wasser ohne Säure gut abgesp oder besser ausgekocht, getrocknet und gewogen. Die Gewichtsdiffer gibt die Menge der Stärke an.

Trennung der Oelsäure von der Stearinsäure. Setzt man zu ei alkoholischen Lösung von Oelsäure tropfenweise Essigsäure, so tritt, J. David*) gefunden hat, ein Zeitpunkt ein, in welchem plötzlich Oelsäure sich abscheidet. Löst man z. B. bei 15° 1 *cc* Oelsäure in 3 Alkohol von 95 % und lässt dann in diese Flüssigkeit tropfenweise Gemisch aus gleichen Theilen Wasser und Essigsäure fallen, so erfo bei einem Zusatz von 2,3 *cc* Essigsäure die Trennung vollständig, währe sie bei 2,2 *cc* noch nicht einmal angefangen hat. Bei Stearinsäure es anders; setzt man Essigsäure zu einer alkoholischen Lösung v Stearinsäure, so fällt letztere beim ersten Tropfen. Die Stearinsäu welche in einem Gemisch von Alkohol und Essigsäure unlöslich i bleibt auch eben so unlöslich, wenn das Gemisch Oelsäure enthält. Die Thatsachen benutzt der Verfasser zu einer Trennung der Oelsäure u Stearinsäure. Er mischt zuerst 1 *l* Essigsäure und 1 *l* Wasser, gi dann bei 15° in einen in $^{1}/_{10}$ *cc* eingetheilten Cylinder 1 *cc* reine O säure, darauf 3 *cc* Alkohol von 95 % und schliesslich 2,2 *cc* der v

*) Compt. rend. **86**, 1416 und Dingler's polyt. Journ. **231**, 64.

dünnten Essigsäure. Bis jetzt darf keine Fällung erfolgen. Tritt aber auf weiteren Zusatz von 0,1 *cc* Essigsäure Trübung ein und schwimmt auf dem Gemisch von Alkohol und Essigsäure 1 *cc* Oelsäure, so ist die Flüssigkeit gut. Ist dies nicht der Fall, so müssen die Verhältnisse geändert werden, bis man es dahin gebracht hat, dass die Fällung auf Zusatz von Essigsäure innerhalb der Grenze von 0,1 *cc* eintritt. Hat man dies erreicht, so mischt man Alkohol und Essigsäure in dem durch Vorversuche festgestellten Verhältnisse z. B. 300 Thl. Alkohol auf 220 Essigsäure. Eine abgewogene Menge des zu untersuchenden und zuvor fein geschabten Fettsäuregemisches wird sodann in einem mit luftdicht schliessendem Stöpsel versehenen Glaskölbchen mit einer hinreichenden Menge des Gemisches von Alkohol und Essigsäure übergossen, das Kölbchen wiederholt geschüttelt und schliesslich bei 15° 24 Stunden der Ruhe überlassen. Die Oelsäure ist dann vollständig gelöst. Man sammelt nun die Stearinsäure auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter, wäscht sie mit demselben Gemisch von Alkohol und Essigsäure aus, trocknet sie bei 100° und wägt sie.

Bei Anwendung dieser Methode ist darauf zu achten, dass das zu untersuchende Fettsäuregemisch von Neutralfett vollkommen frei sein muss.

Um die Güte und Preiswürdigkeit eines Sprengmittels rasch zu beurtheilen empfehlen J. M. Kostersitz und F. Hess*) folgende Vorrichtung.

In der Mitte eines gezogenen, schmiedeeisernen Gasleitungsrohres von 33 *mm* innerer Weite und einer Länge von 500 *mm* wird die 17 *g* wiegende Ladung des zu prüfenden Sprengmittels in einem cylindrischen Weissblechbüchschen von 31 *mm* äusserem Durchmesser mit im Innern verschiebbarem Deckel untergebracht. An den Boden des Büchschens stösst ein kreisrundes Plättchen von Bessemerstahl, 3,3 *mm* dick und von 31 *mm* Durchmesser an dieses aber ein Cylinder aus gezogenem Blei von dem gleichen Durchmesser und 20 *mm* Höhe. Die freie Stirnfläche berührt das Ende des beiderseits conisch zulaufenden, in seiner Längenmitte cylindrischen Dornes aus gehärtetem Stahl, an dessen anderem Ende die eine Stirnfläche eines zweiten, dem ersteren Cylinder ganz gleichen Bleicylinders dicht anliegt. Um alle Theile gegen einander

*) Mittheilungen aus dem Laboratorium des k. k. österreich. techn. u. administrativen Militärcomités Dingler's pol. Journ. **229**, 350; Berg- u. Hüttenmänn. Ztg. **37**, 442.

gut zu centriren werden sie, letzterer Cylinder zu unterst, in einer lindrischen Papierhülse von 31,5 *mm* innerem und etwa 32 *mm* äusse Durchmesser über einander gesetzt und das Ganze dann in das In des Gasrohres eingeführt. Es ist selbstverständlich, dass die Pr patrone mit einer zuverlässigen Sprengkapsel und einer aus dem (rohr vorragenden Sicherheitschnur versehen werden, und dass diese Zt vorrichtung jedesmal mit der Patrone sorgfältig verbunden wird. noch leeren Theile des Gasrohres werden mit Sand dicht verdämmt, Verdämmung beiderseits durch Lehmpfropfen abgeschlossen und, na dem das Gasrohr in verticaler Richtung etwa bis zur Hälfte in Erdboden gesteckt worden, die Explosion eingeleitet. An der St wo die Patrone gesessen, ist das Rohr jedesmal zerrissen und mehr o minder kelchartig gespalten, so dass die Bleicylinder, der Stahldorn i das Stahlplättchen ohne Mühe und ohne sie weiter zu beschädigen der Innenhöhlung genommen werden können. Die Cylinder zeigen den Kegelenden des Dorns herrührende regelmässige conische Vertiefung aus deren Grösse bei vergleichenden Versuchen zunächst eine Vorstellu von der Arbeitsleistung des Sprengmittels im geschlossenen Raume halten werden kann. Ist ferner der relativ grössere Theil der Def mation an dem der Ladung näheren Bleicylinder erfolgt, so äussert Sprengmittel im Bohrloche eine vorwiegend brisante, im anderen Fa eine mehr schiebende Wirkung.

Ueber eine dritte Form von Kohlenstoff im Stahl. Wenn Flu stahl (Tiegel- oder Bessemerstahl) in Salpetersäure von 1,2 spec. Ge gelöst wird, so entsteht in der Flüssigkeit ein brauner, flockiger Nied schlag, welcher beim Erhitzen verschwindet. Wenn dagegen Grapl oder ungebundener Kohlenstoff vorhanden ist, so bleiben die Flock ungelöst, selbst nach mehrstündigem Erwärmen im Wasserbad, un werden weder durch Alkohol noch durch Alkalien angegriffen. Bei d Behandlung von Schweissstahl (Puddelstahl, Blasen- oder Cementstal mit Salpetersäure in obiger Weise bildet sich in der grünlichen Lösu auf dem Boden des Gefässes ein sammtartiges, schwarzes Pulver, we ches wohl äusserlich dem Graphit gleicht, sich aber durch Erhitzen vo ständig löst. Diese Erscheinungen veranlassten H. G. Debrunner zu fortgesetzten Untersuchungen in dieser Richtung. Die Resultate de selben führten den Verfasser zu der Annahme, dass der Kohlenstoff nic

*) Iron **12**, 775 und Dingler's pol. Journ. **231**, 475.

nur in den uns bisher geläufigen beiden Formen als chemisch gebundener Kohlenstoff und als Graphit mit Eisen zusammentritt, sondern dass derselbe noch eine andere, dritte Form annehmen kann, welche Debrunner halbgebundenen Kohlenstoff nennt.

Jedenfalls gibt uns das abweichende Verhalten des Kohlenstoffes beim Auflösen ein Mittel in die Hand, auf verschiedene Art erzeugte Eisen- und Stahlsorten zuverlässig von einander zu unterscheiden. Warm erblasenes Cokesroheisen enthält den meisten Kohlenstoff als Graphit, den Rest chemisch gebunden. Warm erblasenes Holzkohleneisen dagegen enthält Graphit, chemisch gebundenen und halb gebundenen Kohlenstoff, und zwar beträgt der Gehalt an beiden letzteren zusammen etwa ebenso viel wie der an Graphit, und der chemisch gebundene überwiegt den halbgebundenen Kohlenstoff. Bei kalt erblasenem Holzkohlenroheisen herrscht der halbgebundene Kohlenstoff vor und dieser zusammen mit dem chemisch gebundenen Kohlenstoff übersteigt den Gehalt an Graphit. Da nebenher die Menge des vorhandenen Siliciums ein Kriterium für warm oder kalt erblasenes Roheisen ist, so gibt uns die Anwesenheit oder Abwesenheit von halbgebundenem Kohlenstoff den Maassstab zur Beurtheilung, ob ein Roheisen mit Cokes oder mit Holzkohlen erblasen ist.

Bessemer-, Tiegel- und im offenen Herd erzeugter Stahl enthält chemisch gebundenen Kohlenstoff, zuweilen auch Spuren von Graphit, aber nie halbgebundenen Kohlenstoff. Blasenstahl, Puddelstahl und gepuddeltes Eisen dagegen sind charakterisirt durch die Anwesenheit von halbgebundenem Kohlenstoff. Durch Aushämmern dünner Stäbe oder Platten wird ein Theil, aber nie die ganze Menge des vorhandenen halbgebundenen Kohlenstoffs in chemisch gebundenen Kohlenstoff verwandelt.

Ueber die Bestimmung des Schwefels im Roheisen hat J. Emanuel Hibsch *) Mittheilungen gemacht. Zunächst weist der Verfasser nach, dass ein früher von M. Koppmayer **) angegebenes Verfahren zur Bestimmung des Schwefels im Roheisen stets falsche und zwar zu hohe Resultate liefert. Die Koppmayer'sche Methode besteht im Wesentlichen darin, dass man das Roheisen in einem mit Wasserstoff gefüllten Apparate in Salzsäure löst und den entwickelten

*) Dingler's pol. Journ. **225**, 61.

) Dingler's pol. Journ. **210, 184.

Schwefelwasserstoff in einer titrirten Lösung von Jod in Jodkalium a fängt. Der Schwefelwasserstoff soll dann nach der Gleichung HS + = HJ + S von dem Jod zersetzt werden, seine Menge wird bestim indem man schliesslich den verbleibenden Jod-Ueberschuss in bekann Weise mit unterschwefligsaurem Natron titrirt.

Schwefelwasserstoff kann nur dann jodometrisch bestimmt werd wenn er rein ist und in entsprechender Verdünnung zur Wirkung langt. Beim Auflösen von Roheisen in Salzsäure entwickeln sich al bekanntlich ausser Wasserstoff und Schwefelwasserstoff noch andere Ga namentlich Kohlenwasserstoffe, Phosphorwasserstoff etc.

Hibsch hebt hervor, dass besonders die Kohlenwasserstoffe Veranlassung sind, dass nach der Koppmayer'schen Methode st zu hohe Resultate erhalten werden. Die Kohlenwasserstoffe jodiren s nämlich unter den gegebenen Umständen *) und verbrauchen dadu freies Jod, welches schliesslich der Wirkung des Schwefelwasserstof zugezählt wird.

Nach der Ansicht des Verfassers ist die genaueste und zuv lässigste Methode zur Bestimmung des Schwefels im Roheisen die v R. Fresenius,**) für technische Zwecke empfiehlt er auch Gintl'sche,***) welche Resultate liefert, die von den nach der Fr senius'schen Methode erhaltenen nur unerheblich abweichen.

Ausserdem empfiehlt der Verfasser zur technischen Bestimmung d Schwefels im Roheisen noch eine Methode, welche bei genauen Res taten schneller als alle vorher genannten zum Ziele führen soll. Di selbe beruht auf der Aufschliessung im Chlorstrom. Die abgewoge Substanz befindet sich in einem Porzellanschiffchen und wird in ein 15—20 *mm* weiten, an einem Ende rechtwinklig umgebogenen, ho zontalen Glasröhre dem Chlorstrome ausgesetzt, den man an dem nic

*) Hibsch macht hierüber folgende nähere Angaben:
Bei der Einwirkung des sich entwickelnden Gasgemisches auf die Jodlösu bilden sich immer dunkelbraun gefärbte, penetrant riechende Massen, welche a der Flüssigkeit schwimmen und schwer aus dem Kugelapparate zu entfernen sin Sie treten in besonders grosser Menge bei der Untersuchung solcher Roheis sorten auf, die viel chemisch gebundenen Kohlenstoff enthalten und daher b der Auflösung viel Kohlenwasserstoffe entwickeln. Diese Massen lösen sich concentrirter Salpetersäure und enthalten eine Menge Jod. Man wird sie de wegen vielleicht als die festen jodirten Kohlenwasserstoffe anzusehen haben.

**) Diese Zeitschrift 13, 37.

***) Diese Zeitschrift 7, 427.



umgebogenen Ende der Röhre eintreten lässt. Wenn die Röhre ganz mit Chlor gefüllt ist, erhitzt man das Roheisen bis zur Verflüchtigung des sich hierbei bildenden Eisenchlorides und Chlorschwefels. Das umgebogene Röhrenende verjüngt sich etwas und führt in ein System von U-förmigen Röhren, worin sich Salzsäure und Wasser befindet. Hier wird der gebildete Chlorschwefel direct zu Schwefelsäure oxydirt im Sinne der Gleichung:

$$SCl + 3\,HO + HCl + 2\,Cl = \underset{\bullet}{S}O_3 + 4\,HCl.$$

Das Eisen ist auf diese Art sehr bald vollständig aufgeschlossen. Aus dem Inhalte der U-Röhren kann man die Schwefelsäure mit Chlorbaryum fällen. Der Verfasser erhielt in einem Roheisen, welches nach der Fresenius'schen Methode analysirt einen Schwefelgehalt von 0,466 % ergab, nach seiner Methode 0,526 Procent. Weitere Beleganalysen hat er nicht mitgetheilt.

Ich verfehle nicht, darauf aufmerksam zu machen, dass bei der Bestimmung der Schwefelsäure in der beim Hibsch'schen Verfahren in den U-Röhren erhaltenen Flüssigkeit die nöthigen Vorsichtsmaassregeln zur Erzielung genauer Resultate wohl zu beachten sind. In grösseren Mengen Salzsäure ist schwefelsaurer Baryt keineswegs ganz unlöslich und ausserdem besitzt er eine grosse Neigung fremde Salze mit niederzureissen. Die Reinigung eines eisenhaltigen schwefelsauren Baryts ist eventuell nach der in R. Fresenius' quantitat. Analyse 6. Aufl. Bd. I, p. 392 gegebenen Anweisung durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron zu bewirken. H. F.

Zur Bunsen'schen Methode der Braunsteinanalyse bedienen sich Th. Morawski und Joh. Stingl*) eines etwas modificirten Apparates, bei welchem dem Zurücksteigen der Jodkaliumlösung vorgebeugt ist. Ich verweise bezüglich dieses Apparates auf die mit einer Abbildung versehene Originalabhandlung.

Zur Bestimmung des Kalkes in den Säften der Rübenzuckerfabriken empfiehlt H. Pellet**) Seifenlösung zu verwenden in ähnlicher Weise, wie man sich derselben zur Härtebestimmung des Wassers bedient. Hinsichtlich der Einzelheiten des von Pellet angewandten Verfahrens, welches der bekannten Härtebestimmungsmethode von Boutron

*) Journ. f. prakt. Chemie (N. F.) **18,** 101. Von den Verfassern eingesandt.

) Journ. des fabr. de sucre **19; Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzuckerindustrie **28,** 1060; Chem. Centralbl. [3 F.] **10,** 88.

und Boudet*) nachgebildet ist, muss ich auf die Originalabha lung verweisen.

Zur Prüfung des Türkischrothöles. Dieses Oel (ricinusölsulfosau Ammon und pyroterebinsulfosaures Ammon) lässt sich mit viel Was mischen ohne dadurch sein Ansehen zu verändern. Auf gewöhnli Weise durch Wasserbestimmung oder durch vergleichende Ausfärbung lässt sich der wirkliche Werth eines solchen Oeles nicht feststell Gottlieb Stein**) empfiehlt zur Prüfung des Türkischrothöles folgende, von ihm schon seit längerer Zeit mit gutem Erfolg angewan Verfahren. In einem Porzellanschälchen von etwa 125 *cc* Inhalt w man 10 *g* Türkischrothöl ab, gibt 75 *cc* kalt gesättigte Kochsalzlösu (26 in 100) hinzu und dann 25 *g* getrocknetes Wachs. Hierauf erhi man das Ganze auf dem Dampfbade. Da Türkischrothöl in kochsa haltigem Wasser unlöslich ist, so scheidet es sich bald wasserfrei der Oberfläche der concentrirten Salzlösung ab und verbindet sich dem geschmolzenen Wachs. Nach dem Erstarren hebt man den Wac kuchen ab, befreit ihn mit Fliesspapier von anhaftender Kochsalzlösu trocknet über Schwefelsäure und wägt. Nach Abzug des Wachses gibt sich das Gewicht des wirklichen Türkischrothöles.

Prüfung des Olivenöles auf Kupfergehalt. Unter dem Nam Malagaöl kommt im Handel ein grünliches Oel vor, welches dur Grünspan gefärbt ist. Zu seiner Herstellung löst man in irgend eine Oele Kupferacetat in reichlicher Menge auf, färbt mit dieser Lösu ein beliebiges anderes Oel, z. B. Erdnussöl, und verkauft dann d Product als Olivenöl aus Malaga. Um diesen Betrug zu entdecken k man nach O. Cailletet***) 0,1 *g* Pyrogallussäure in 5 *cc* Aether, fü dann 10 *cc* des Oeles hinzu und schüttelt. Das Ganze färbt sich alsda bald braun und es schlägt sich pyrogallussaures Kupferoxyd nied Kupferfreie Fette zeigen diese Färbung und Trübung nicht.

Unterscheidung von Atropin und Daturin. Bekanntlich hat Planta das in dem Samen des Stechapfels (Datura Stramonium) v kommende Daturin für chemisch identisch mit dem in der Tollkirsc (Atropa Belladonna) vorkommenden Atropin erklärt.

*) Vergl. Kubel-Tiemann, Anleitung z. Unters. v. Wasser (1874) p.

) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **12, 1174.

***) Journ. de Pharm. et de Chim. u. Zeitschr. d. allgem. österr. Apothek Vereins **15**, 474.

Um diese Angabe zu prüfen hat sich A. Poehl *) nach dem von Dragendorff für Atropin resp. Daturin empfohlenen Wege die Alkaloide — aus Atropa Belladonna das Atropin, aus Datura Stramonium das Daturin — dargestellt und untersucht. Es erwies sich hierbei das Atropin als optisch inactiv, während das Daturin die Polarisationsebene nach links drehte. Bei Berechnung des specifischen Rotationsvermögens ergab sich für Daturin $\varrho = -14,12^{0}$. Atropinsalze gaben mit Platinchlorid einen Niederschlag, während Daturinsalze nicht gefällt wurden; Pikrinsäure dagegen fällte Daturinsalze und verhielt sich indifferent gegen Atropinsalze. Die Annahme einer Identität der beiden Alkaloide erscheint demgemäss nicht zulässig. Die Ursache der Verschiedenheit in der physiologischen Wirkung der verschiedenen käuflichen Atropin-Präparate erklärt Verfasser durch Annahme eines grösseren oder geringeren Gehaltes derselben an Daturin.

Unterscheidung von Chinin und Cinchonin. Betrachtet man, nach Glénard**) diese Körper unter dem Mikroskop, so erscheinen beide amorph. Nach Zusatz eines Tropfens einer Lösung von schwefelsaurem, phosphorsaurem oder oxalsaurem Ammon aber tritt ein bedeutender Unterschied hervor. Das Chinin wird augenblicklich in nadelförmige Krystalle seines betreffenden Salzes verwandelt, während das Cinchonin nicht verändert wird. Chinin zersetzt mithin die Ammoniaksalze, Cinchonin dagegen nicht.

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

C. Neubauer.

Ueber ein Verfahren zur völligen Abscheidung des Eiweisses aus thierischen Flüssigkeiten. Hierzu empfiehlt Franz Hofmeister***) die folgende Methode: Die eiweisshaltige Lösung wird zunächst in der gebräuchlichen Weise von der Hauptmenge des Eiweisses befreit, darauf das Filtrat mit Bleioxydhydrat versetzt, einige Minuten im Kochen erhalten und wieder filtrirt. Die erhaltene Flüssigkeit wird durch Einleiten von Schwefelwasserstoff von gelöstem Blei, durch Auskochen von überschüssigem Schwefelwasserstoff befreit und erweist sich nun auch den empfindlichsten Reagentien gegenüber als eiweissfrei.

*) Chem. Centralbl. [3 F.] **9**, 107.

) Pharm. Zeitschr. f. Russland **17, 689.

***) Zeitschrift f. physiologische Chemie **2**, 288.

Enthält die ursprüngliche Lösung schwefelsaure oder phosphors Salze in grosser Menge, so empfiehlt es sich, vor dem Kochen mit oxydhydrat einige Tropfen einer Bleizuckerlösung zuzusetzen. Das Blei macht nämlich aus den Sulfaten und Phosphaten die Alkalien welche, wenn in grösserer Menge vorhanden, einen wenngleich sehr ringen Antheil des Eiweisses in Form von Albuminat in Lösung halten. Zusatz von Bleizucker führt sie in essigsaure Salze über macht sie so unschädlich.

Wie das frischgefällte Bleioxyd lassen sich auch andere Me verbindungen verwenden. Einschlägige Versuche mit frischgefäl kohlensaurem Blei- und Zinkoxyd, sowie mit käuflichem reinem Z oxyd gaben ganz befriedigende Resultate.

Die Ursache der Erscheinung, dass unter den gegebenen Verl nissen das Eiweiss so vollständig in unlösliche Verbindungen überg ist in dem Umstande zu suchen, dass durch die zugesetzten Metallox die vorhandenen Säuren völlig gebunden werden, während anderers die Flüssigkeit nur insoweit alkalische Reaction annimmt, als dies Löslichkeit der angewandten Metallverbindungen entspricht. U diesen Verhältnissen kommen die vorhandenen Eiweisskörper in Form von Metallsalzen völlig zur Ausscheidung. Sind neben dem weiss zugleich peptonartige Substanzen zugegen, so gehen diese b Kochen mit Metalloxyden zum grössten Theil in's Filtrat über. gleichende Versuche über die Empfindlichkeit der verschiedenen Reac nen auf Eiweiss führten zu folgenden Resultaten:

1. Flüssigkeiten, die weder durch Ferrocyankalium und Es säure, noch durch die Alkaloidreagentien wie Phosphorwolframsä Phosphormolybdänsäure, Jodquecksilberkalium, Jodwismuthkalium Gerbsäure gefällt werden, sind gänzlich frei von Eiweiss und Pepto

2. In Flüssigkeiten, die mit Ferrocyankalium nicht, wohl a mit den angeführten Alkaloidreagentien Niederschläge geben, ist Anwesenheit peptonartiger Substanzen mit grosser Wahrscheinlich anzunehmen. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass manche in thierisc Flüssigkeiten vorkommende Substanzen mit einzelnen dieser Reagen Niederschläge geben, so Kreatinin mit Phosphorwolframsäure, Xant mit Phosphormolybdänsäure.

Ueber Stickstoffbestimmung im Harn. Wold. Schröde arbeitete über die Frage, ob die Stickstoffwerthe, die man für H

*) Zeitschrift f. physiolog. Chem. **3**, 70.

erhält, der unter Säurezusatz im Vacuum zur Trockne gebracht war, übereinstimmen mit den Zahlen, wie sie sich ergaben, wenn derselbe Harn unter Säurezusatz auf dem Wasserbade bei 100° C. eingedampft wurde.

Säurezusatz musste in beiden Fällen stattfinden und wurde hierzu Oxalsäure gewählt von der 0,5 *g* auf je 5 *cc* des betreffenden Urins zugesetzt wurden. Die auf beiden Wegen, Eintrocknen im Vacuum und auf dem Dampfbade, erhaltenen Gesammttrockensubstanzen (Trockensubstanz des Harns + Säure + Gyps oder Quarzsand) wurden nach Will-Varrentrapp's Methode verbrannt und das Ammoniak als Platinsalmiak gewogen.

Schröder hat die von Makris*) angegebenen Vorsichtsmaassregeln stets befolgt. Das Hauptaugenmerk muss auf eine möglichst innige Mischung des Harnpulvers (Gyps + eingetr. Harn) mit dem Natronkalk gerichtet sein. Der Ammonsalze wegen muss das Mischen im Rohre mit dem Mischdraht vorgenommen werden. Am zweckmässigsten mischt man dem zur Analyse abgewogenen Harnpulver etwas ausgeglühten Kienruss oder ein anderes stickstofffreies Färbemittel bei, füllt den Zucker + Natronkalk in's Ende des Rohres (2 *cm*), darauf eine 3 *cm* lange Schicht reinen Natronkalk und schüttet nun abwechselnd Harnpulver und Natronkalk in die Röhre, sodass das farbige Pulver in Schichten durch $^2/_3$ der Röhre zwischen dem Natronkalk liegt. Dann ist es leicht, mit dem Draht eine Mischung zu erzielen, deren Gleichmässigkeit sich durch das beigemischte Färbemittel leicht beurtheilen lässt.

Von einer Anwendung des Quarzsandes nahm Schröder bald Abstand, da bei seiner Anwendung die Verbrennungsröhren leicht springen. Verf. gibt dem Gyps und schwefelsauren Baryt vor ersterem bei weitem den Vorzug. — Die auf beiden Wegen gewonnenen Resultate (Trocknen bei 100° C. und im Vacuum) zeigten so gute Uebereinstimmung, als sich bei den unvermeidlichen Fehlerquellen überhaupt erwarten liess und muss somit die eingangs gestellte Frage bejaht werden.

Aus vergleichenden Stickstoffbestimmungen, die Schröder und v. Knieriem nach der Methode Will-Varrentrapp und dem Verfahren von Seegen**) anstellten, ergab sich, dass die nach Seegen's Methode gewonnenen Stickstoffzahlen nicht als der wirkliche Gehalt des Harns an Stickstoff betrachtet werden können. Es ist wahrscheinlich,

*) Diese Zeitschrift **16**, 249.
) Diese Zeitschrift **3, 155.

dass der Fehler bei einem Harn, der viel schwer verbrennliche sti stoffhaltige Substanz, wie Harnsäure etc., enthält, grösser ist als einem, wo dieses nicht der Fall ist.

Ueber die Abscheidung des Chinins aus dem Urin. Personn empfiehlt zur Abscheidung des Chinins aus dem Urin das folgende V fahren: Der Harn wird direct mit Tanninlösung gefällt, der Nied schlag ausgewaschen, abgepresst, mit Aetzkalk gemischt, das Pulver auf dem Wasserbade getrocknet, alsdann mit Sand gemischt und sola mit Chloroform ausgezogen, bis dieses nichts mehr aufnimmt. Nach d Verdunsten des Chloroforms bleibt das Chinin, mit harzigen Substan verunreinigt, zurück. Zur Reinigung wird es mit verdünnter Schwef säure behandelt, welche das Harz ungelöst lässt. Das so erhalte Alkaloid ist mit dem Chinin in seinen Löslichkeitsverhältnissen, Salz Rotationsvermögen etc. identisch; das Chinin wird also bei sein Durchgang durch den Körper nicht in Chinidin übergeführt. Die Men des wiedererhaltenen Chinins ist jedoch gering; nach einem von Jo ausgeführten Versuche wurden von 2 *g* eingegebenen Chininsulfats n 0,319 *g* wiedererhalten. Das Chinin wird also im Organismus sicherli zum grössten Theil weiter verändert.

Ueber den Nachweis der sogenannten Aethyldiacetsäure (Aeth lendimethylencarbonsäure Geuther's) in diabetischem Urin. Zu sicheren Nachweis der Aethyldiacetsäure schlug A. Hilger **) b einem diabetischen Urin, der in mässiger Verdünnung mit Eisenchlor die für die Aethyldiacetsäure als charakteristisch angenommene dunk kirschrothe Färbung in hohem Grade zeigte, das folgende Verfahren ei: 300 *cc* Harn wurden mit 50—60 *cc* conc. Salzsäure bis auf $^1/_3$ Rüc stand abdestillirt. Das Destillat gab auf Zusatz von Kaliumhydrox und überschüssiger Jodlösung nach kurzem Stehen die charakteristisch Jodoformkrystalle. Ausserdem zeigte das Destillat auffallenden Aceto geruch. Der Rückstand in der Retorte zeigte nicht die geringste R action mit Eisenchlorid. Zur sicheren Constatirung von Aceton neb Alkohol (mit Berücksichtigung der Geuther'schen Angabe, da Aethyldiacetsäure sich in Aceton, Alkohol und Kohlensäure unter Wasse aufnahme spaltet) versuchte Hilger einerseits fractionirte Destillatio andererseits die Thatsache zu benutzen, dass Aceton mit Chromsäur

*) Centralbl. f. d. med. Wissenschaft 1879, 110.
) Liebig's Annalen **195, 314.

mischung bei vorsichtig geleiteter Oxydation Ameisensäure liefert. Das erste Destillat wurde mit der grössten Vorsicht einer fractionirten Destillation unterworfen und zwar zuerst bei einer 56° C. nicht übersteigenden Temperatur. Das erste Destillat zeigte intensiven Acetongeruch und lieferte bei langsamer, vorsichtig geleiteter Oxydation mit Chromsäuremischung Ameisensäure, die bei der Destillation im Destillat mit aller Schärfe mittelst Silbernitrats und Quecksilberchlorids erkannt wurde. Das bei über 56° C. erhaltene weitere Destillat war frei von Acetongeruch, gab die Jodoformreaction reichlich und lieferte, mit Chromsäuremischung oxydirt, Essigsäure und Kohlensäure. Somit darf in dem zuerst durch Destillation des Harns mit Salzsäure erhaltenen Destillate Aethylalkohol neben Aceton angenommen werden. Versuche, die Aethyldiacetsäure nach Reysstein aus dem Harn darzustellen und zwar durch Ansäuern des Harns mit Essigsäure und Ausschütteln mit Aether, waren zu wiederholten Malen erfolglos. Zur quantitativen Bestimmung benutzte Hilger die Feststellung der gebildeten Jodoformmengen unter Berücksichtigung der Thatsache, dass nach unseren jetzigen Kenntnissen der Aethyldiacetsäure, 3 Molecüle Jodoform 1 Mol. Aethyldiacetsäure entsprechen.

Die Ausführung war folgende:

60, 80 oder 100 *cc* Harn wurden mit Salzsäure stark angesäuert und bis auf ein Drittel abdestillirt, das Destillat sofort mit Kaliumhydroxyd und conc. Lösung von Jod in Jodkalium im Ueberschuss versetzt, schwach erwärmt und 24 Stunden in einem geschlossenen Gefäss stehen gelassen. Die ausgeschiedenen Jodoformmengen wurden auf gewogenen Filtern gesammelt und nach vorsichtigem Auswaschen mit kaltem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, zuletzt kurze Zeit über Schwefelsäure getrocknet. Obgleich die Methode ja keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit machen kann, so waren die Resultate günstiger als zu vermuthen war und es gelang wiederholt, in einem und demselben Harn bei mehreren Bestimmungen Zahlen für die Jodoformmengen zu erhalten, die nur um mehrere Hundertel, ja auch wohl nur um Tausendtel differirten. Es wurden hiernach in je 100 Theilen Urin 0,039 *g*—0,190 *g* Aethyldiacetsäure gefunden. Was endlich den Nachweis von Alkohol und Aceton in der ausgeathmeten Luft der Patientin betrifft, so gelang derselbe in den Condensationsproducten dieser Luft, welche in der Weise erhalten wurden, dass die Patientin die ausgeathmete Luft durch ein schmales, cylindrisches Gefäss streichen liess, welches mit Eis stark ab-

gekühlt war. An verschiedenen Tagen kamen diese Flüssigkeiten n obigem Verfahren zur Untersuchung und stets gelang der Nachweis v Aceton und Alkohol.

Nachweis von Indican im Harn. W. Weber*) empfiehlt : Entdeckung des Indicans im Harn folgende Methode: 30 cc des fr lichen Urins versetzt man mit ebensoviel Cubikcentimetern conc. Sa säure und erhitzt bis zum Kochen. 1—2 Tropfen verdünnte Salpet säure erhöhen die Empfindlichkeit. Die Farbe der Mischung wird hi bei immer dunkler, schliesslich braun; bei mehr Indican aber ist deutlicher rothvioletter Stich zu bemerken. Schüttelt man die erk tete Flüssigkeit darauf mit Aether aus, so ist derselbe bei Gegenw von Indigblau, sobald er sich wieder von der Flüssigkeit getrennt h mit einem deutlich blauen Schaum bedeckt. Der Aether selbst un dem Schaum ist schön rosen- bis carminroth oder violett gefärbt. Sol sich der Aether nicht genügend schnell von der Flüssigkeit trennen, tröpfelt man einige Tropfen Weingeist auf den Schaum, wodurch die sehr schnell verschwindet und die obere Schicht durchsichtig wi Auch die geringste Menge Indigo wird hierbei an der schönen bla Farbe der oberen Schicht erkannt, aus welcher sich nach und n Indigoblau zwischen beiden Flüssigkeiten absetzt, während Indigroth Aether gelöst bleibt.

Ueber die Verbindungen des Traubenzuckers mit Kupferox hydrat und den Nachweis kleiner Zuckermengen im Harn. E. Sa kowski**) hat seine Versuche über die Verbindungen des Traub zuckers mit Kupferoxydhydrat fortgesetzt und ist zu dem Resultat langt, dass es jedenfalls möglich ist, wiewohl allerdings nur un bestimmten Bedingungen, Traubenzucker aus einer Lösung durch Z satz von Kupfersulfat und Natronlauge vollständig auszufällen, o wenigstens so vollständig, dass das Filtrat auf kochende Fehling's Lösung nicht mehr einwirkt. Damit ist nach Salkowski der Hau einwand Worm-Müller's und J. Hagen's***) gegen die Annah einer chemischen Verbindung von Traubenzucker und Kupfero beseitigt.

Die Fällung des Traubenzuckers durch Kupferoxyd scheint a

*) Archiv d. Pharm. **213**, 340.

) Zeitschr. f. physiol. Chemie, **3, 79.

***) Pflüger's Archiv, **17**, 601.

zum Nachweis kleiner Zuckermengen im Harn recht gut geeignet zu sein. Salkowski schlug den folgenden Weg ein:

20 *cc* Harn wurden mit 10 *cc* Kupferlösung (199,52 reiner Kupfervitriol im Liter) und 17,6 *cc* Normalnatronlauge versetzt, gut durchgeschüttelt und circa 20—25 Minuten stehen gelassen, alsdann 100 *cc* Wasser hinzugesetzt, durchgeschüttelt und durch ein grosses Faltenfilter filtrirt. Ausgewaschen wurde in der Regel nicht, dagegen das Filter, sobald die Flüssigkeit abgelaufen war, vorsichtig herausgenommen und auf Papier ausgebreitet, um die noch rückständige Flüssigkeit möglichst zu entfernen, alsdann das Filter wieder in den Trichter gebracht. Der Niederschlag wurde in 50 *cc* salzsäurehaltigem Wasser (HCl von 1,12 spec. Gew. auf das 10fache verdünnt), durch Aufgiessen auf das Filter gelöst, mit heissem Wasser nachgewaschen, das Filtrat durch H_2S entkupfert, vom Schwefelkupfer abfiltrirt, mit Na_2CO_3 genau neutralisirt und auf 20 *cc* eingedampft. Mit dieser gereinigten Lösung wurden die Zuckerreactionen angestellt. Bei einem Gehalt von 1 p. M. bis 0,5 p. M. gab die Lösung mit einigen Tropfen frisch gemischter Fehling'scher Lösung sehr reichliche Reductionen. Es gelang also der Nachweis von 10 *mg* Traubenzucker in normalem Harn gelöst und zwar reichte der vierte Theil der erhaltenen Lösung zur Reaction aus. Normaler Harn, ebenso behandelt, gibt nur eine geringe Entfärbung der blauen Flüssigkeit; ob sie auf normalem Zuckergehalt beruht oder auf Fällung von Harnsäure durch Kupferoxydhydrat muss einstweilen dahin gestellt bleiben. Salkowski wird auf diese Fragen später zurückkommen.

3. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

C. Neubauer.

Versuche über die Nachweisbarkeit des Strychnins in verwesenden Cadavern wurden von H. Ranke*) in Gemeinschaft mit L. A. Buchner, Wislicenus und von Gorup-Besanez angestellt. Die sich ergebenden Resultate waren folgende:

1. Es gelang drei auf dem Gebiete gerichtlich-chemischer Untersuchungen erfahrenen Chemikern nicht, nach verbessertem Stas'schen Verfahren in mit 0,1 *g* Strychninnitrat (einer auch für Menschen tödt-

*) Virchow's Archiv **75**, 1.

lichen Dosis) vergifteten Hunden, welche 100 beziehungsweise 130, 2
und 330 Tage vergraben waren, Strychnin auf chemischem Wege i
Sicherheit nachzuweisen.

2. Die Gegenwart des Giftes liess sich jedoch aus dem bitte
Geschmack noch vermuthen selbst in Extracten von Hunden, wel
330 Tage lang in der Erde begraben lagen.

3. Die physiologische Reaction des Strychnins ist unendlich v
feiner als die chemische. Frösche, denen das in kaltem Wasser Lösli
der gewonnenen Extracte unter die Rückenhaut injicirt wurde, verfie
nach wenigen Minuten in heftigen Tetanus. Die von sämmtlic
Chemikern eingesendeten Extracte brachten diese Wirkung in zieml
gleicher Weise hervor. Die Wirkung war am intensivsten und trat
raschesten ein bei den Extracten aus den erst 100 Tage begrabe
Thieren, zeigte sich aber noch unverkennbar deutlich bei den Extrac
der späteren Ausgrabungen. Selbst die Extracte von Hunden, wel
330 Tage begraben waren, ergaben bei Fröschen noch unverkennb
Strychninreaction.

4. In Beziehung auf die physiologische Strychninreaction ist
ohne Belang, ob die Cadaver in wasserdurchlassendem oder wasser
durchlassendem Boden begraben lagen.

5. Extracte, welche aus sehr faulen Cadavern dargestellt wurd
bringen bei Fröschen eine ermüdende und betäubende, auch die He
thätigkeit schwächende und verlangsamende Wirkung hervor, wodu
die Strychninwirkung hintangehalten und theilweise verdeckt werden ka

Diese Wirkung wohnt den aus dem Darm dargestellten Extrac
am stärksten inne, ist weniger stark in den aus dem Magen dar
stellten und am geringsten in den Extracten, welche aus Leber u
Milz dargestellt wurden.

6. Die physiologische Strychninwirkung tritt am reinsten in
aus Leber und Milz bereiteten Extracten hervor. Leber und Milz si
daher, wie das vom chemischen Nachweis des Strychnins längst beka
war, auch für den physiologischen Nachweis dieses Giftes von herv
ragender Wichtigkeit.

7. Der Eintritt der Todtenstarre nach Strychninvergiftung erfol
bei keinem der beobachteten Fälle sofort nach dem Tode, sondern
Starre entwickelte sich durchschnittlich erst nach circa 50 Minuten.

8. Die Starre war bei allen strychninvergifteten Hunden st
entwickelt, zeichnete sich aber nicht durch besonders lange Dauer a

---

Sachregister.

(Die Salze sind bei den betreffenden Säuren oder Halogenen zu suchen.)

Autorenregister.

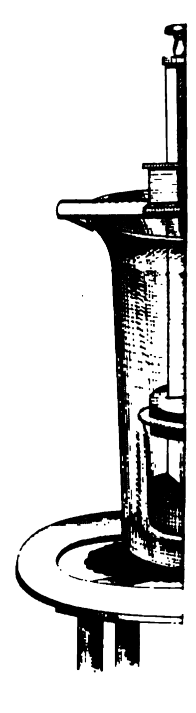
Druck von Carl Ritter in Wiesbaden.

Druck von Carl Ritter in Wiesbaden.

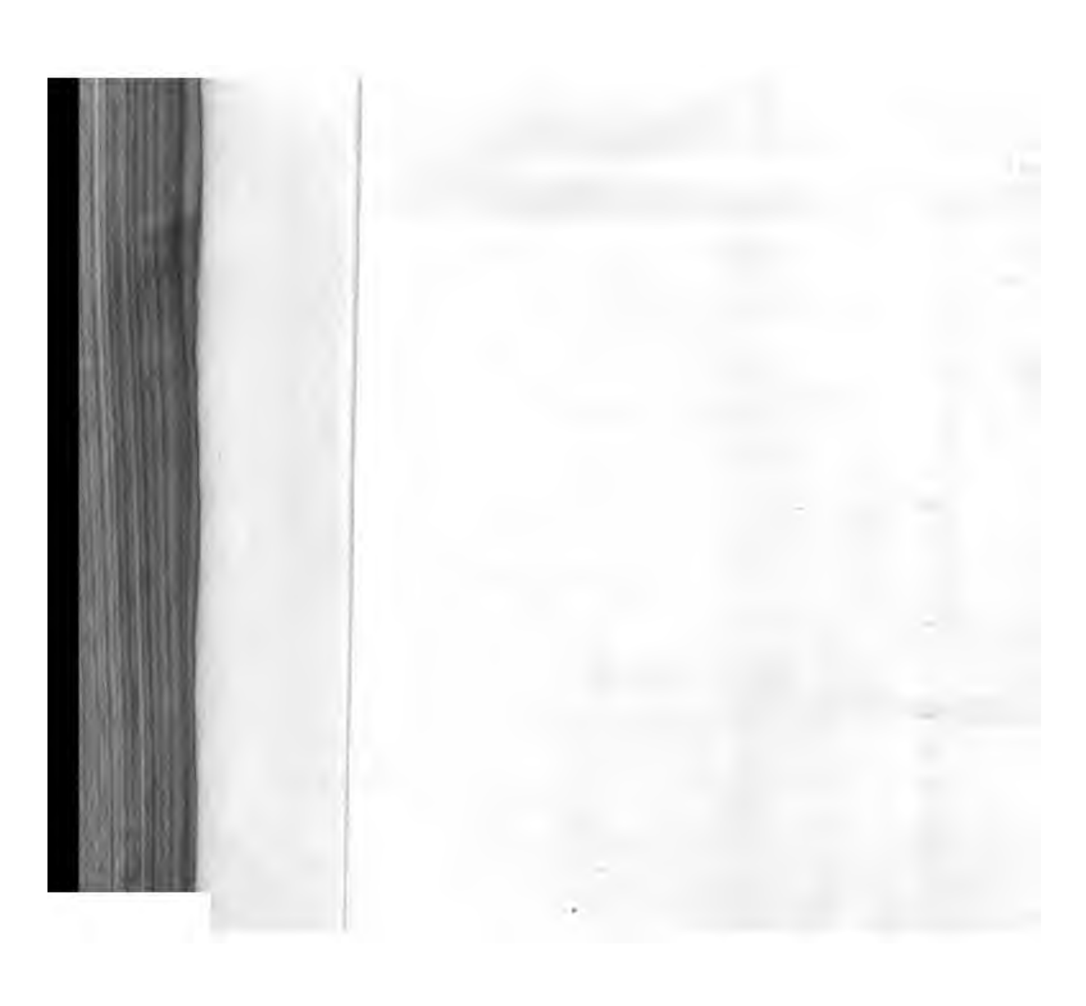




Fig. 4.



Lith. Anst. v. F. Wirtz, Darmstadt



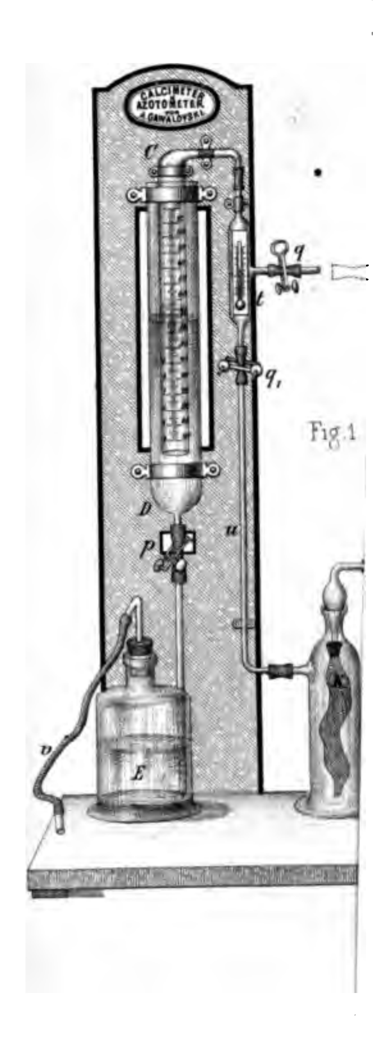
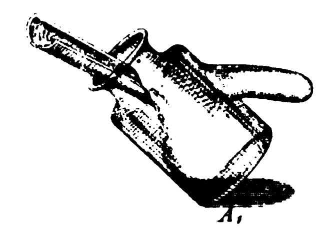
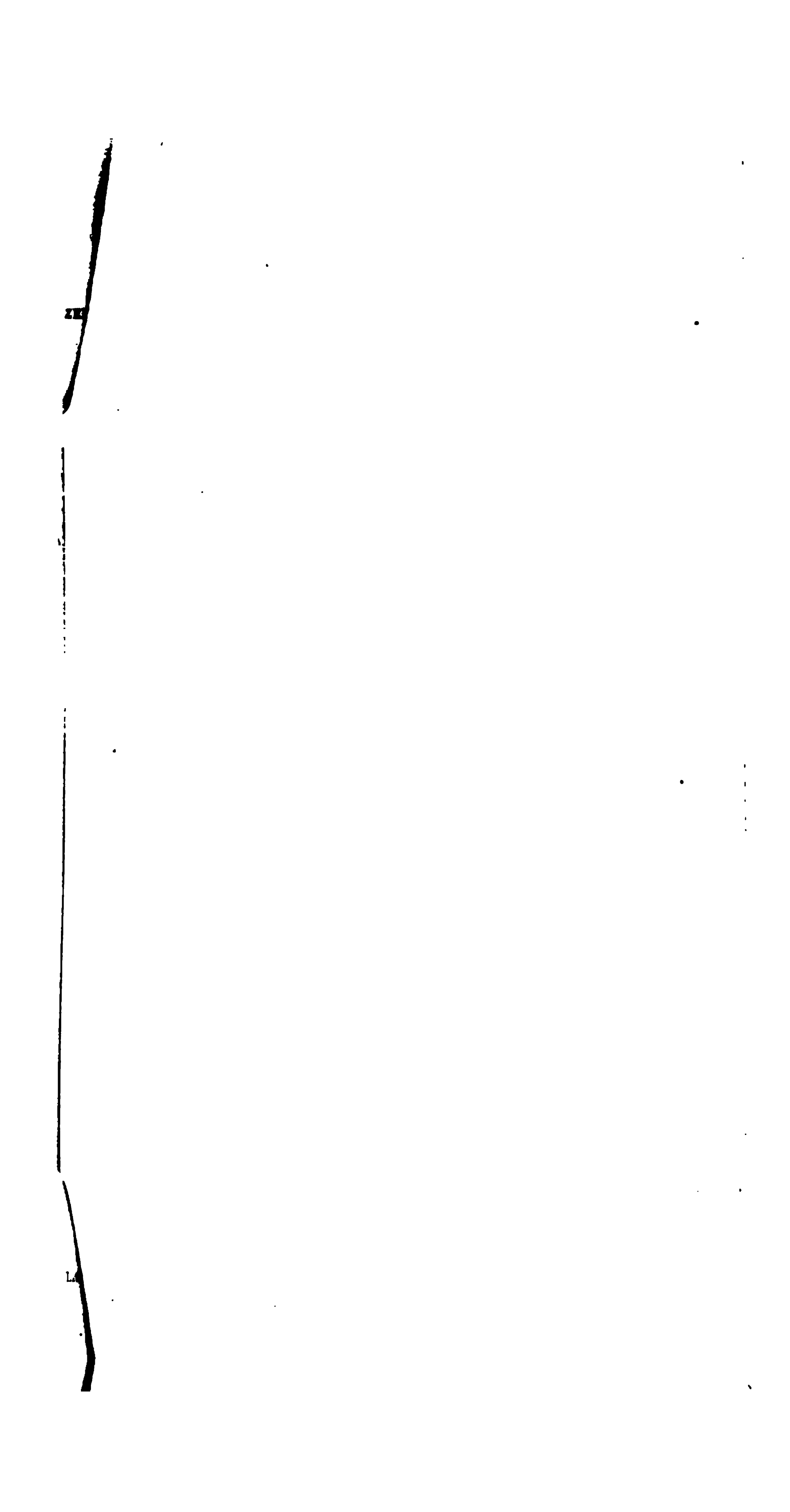


Fig. 1

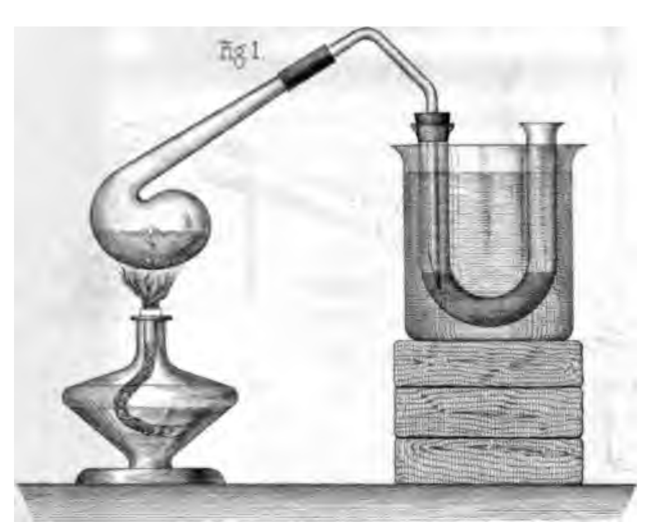


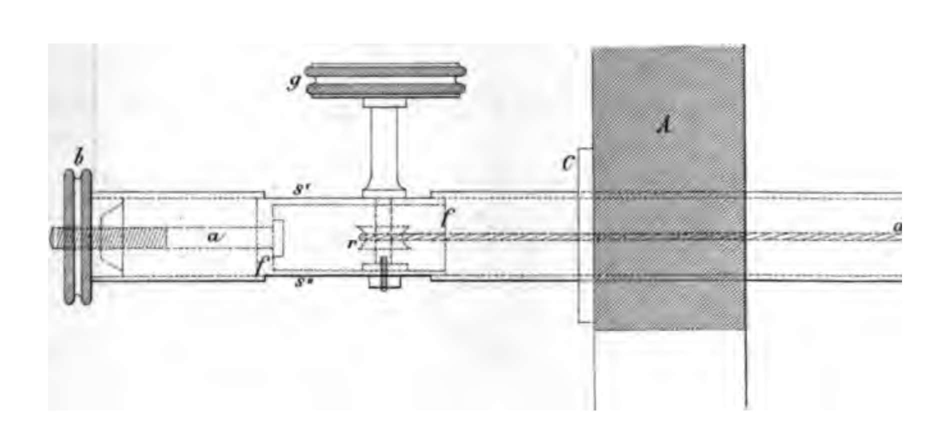
Lith. Anst. v. F. Wirtz, Darmstadt.

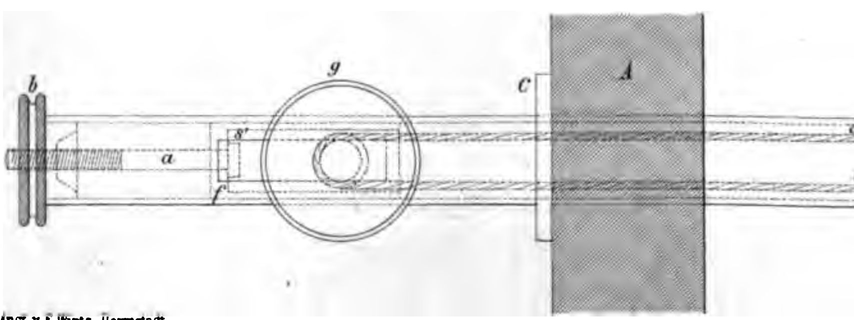




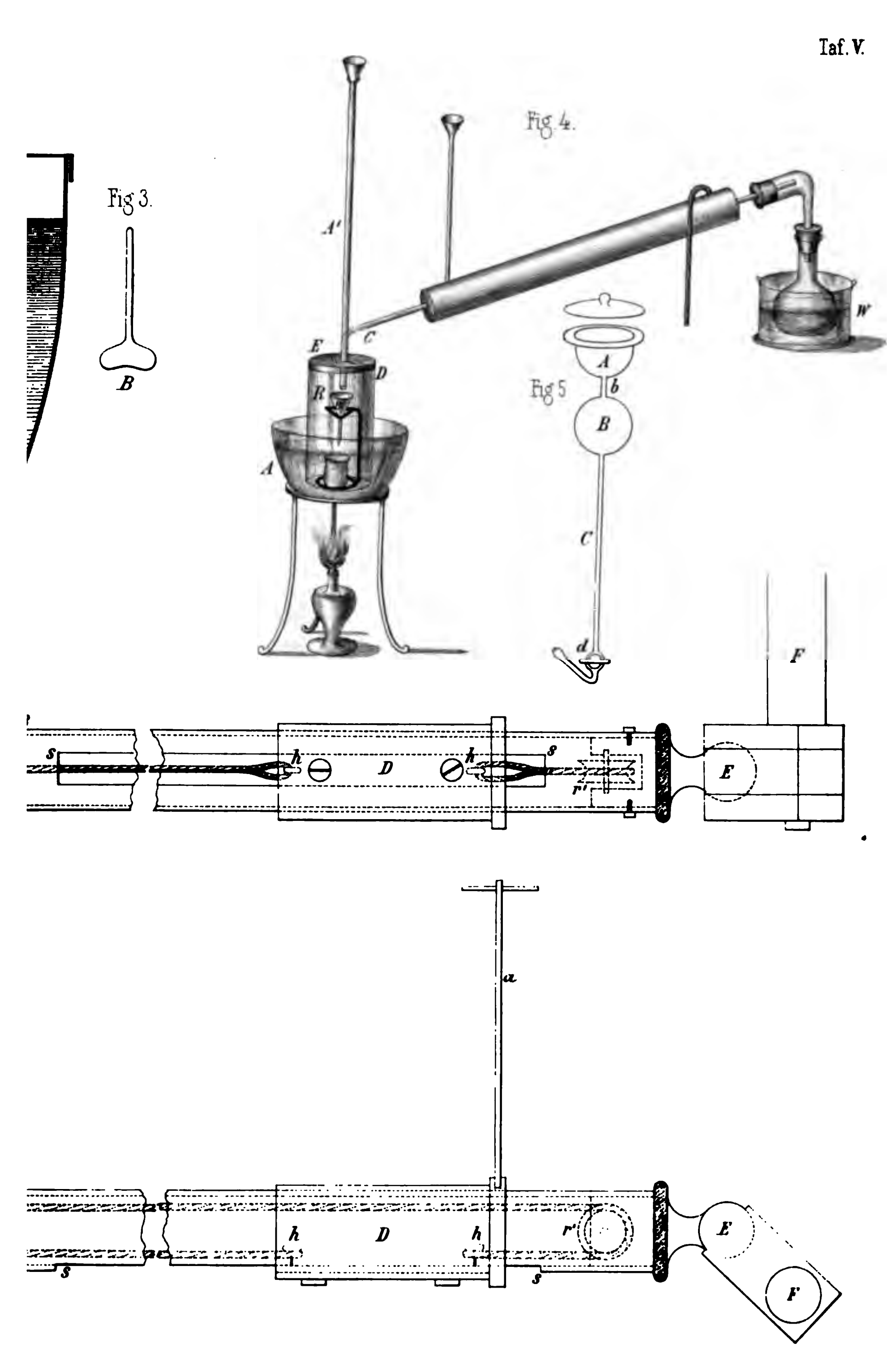








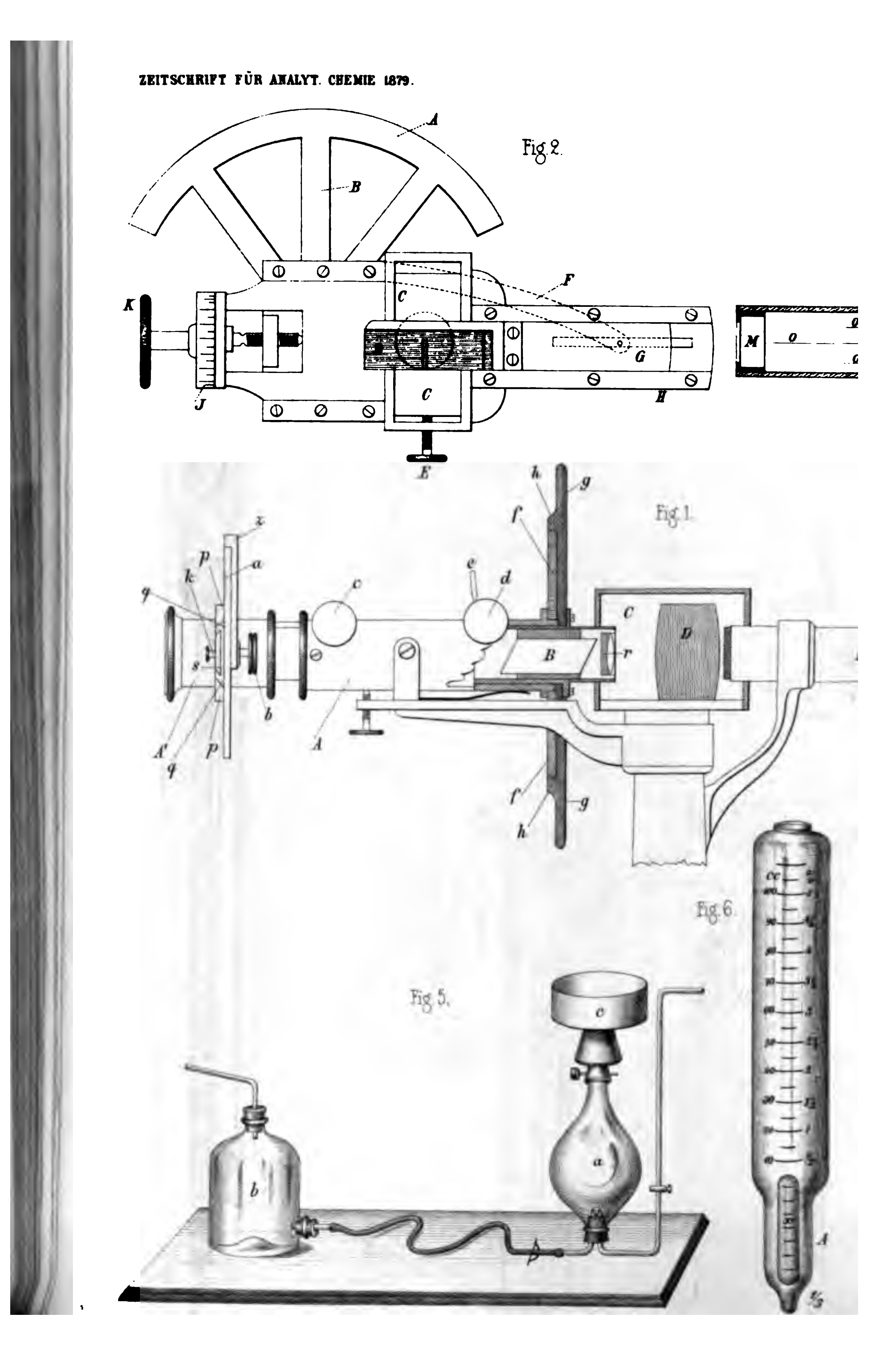
Lith. Anst. v. F. Wirtz, Darmstadt.

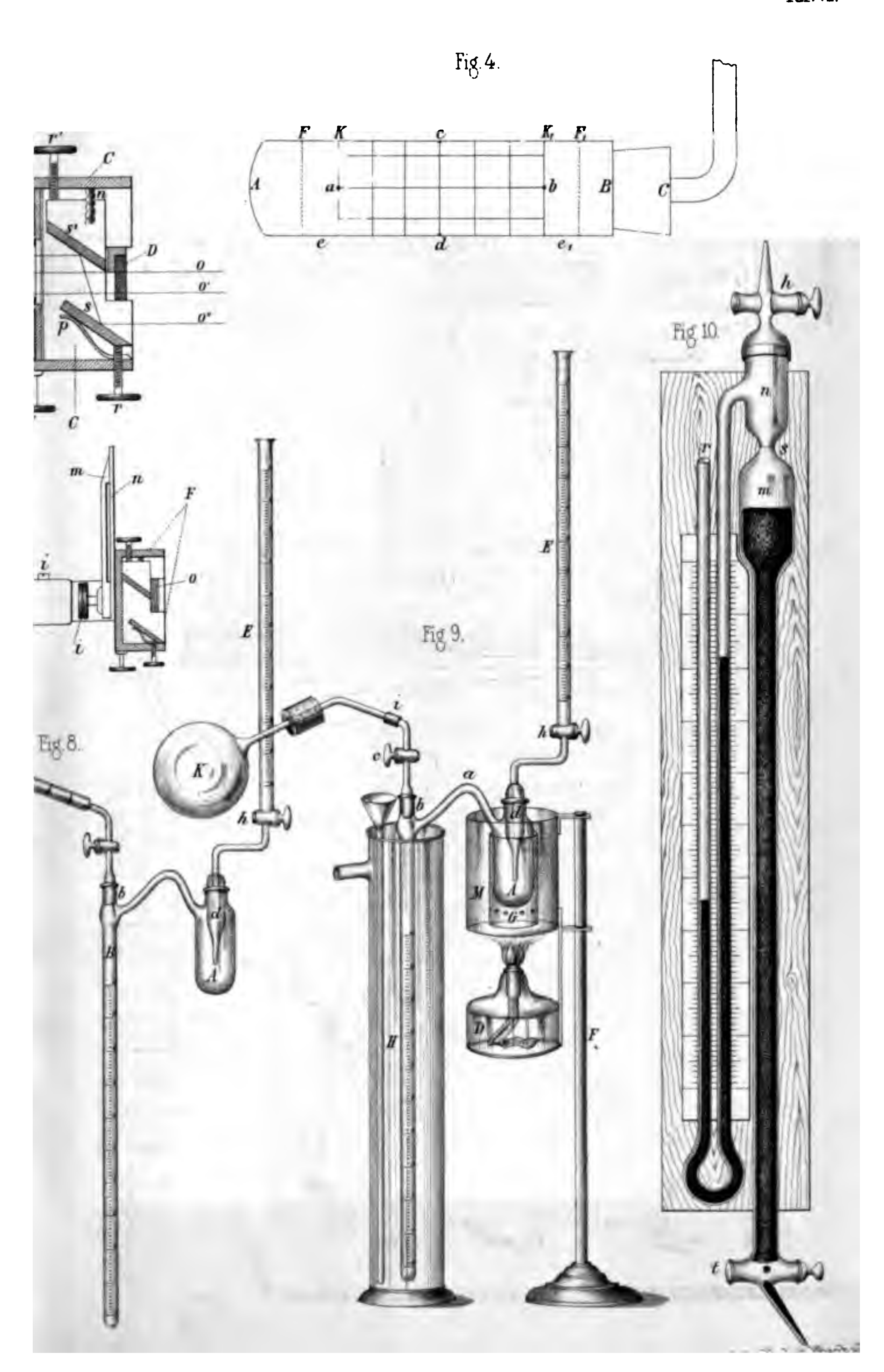


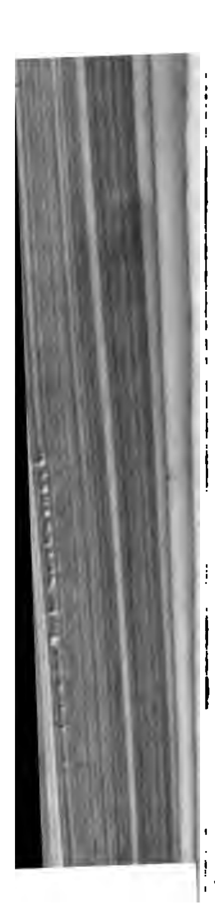
C. W. Kreidel's Verlag, Wiesbaden.






Fig. 2.
A
B
F
C
C
K
J
G
H
E
M
o
Fig. 1.
h
g
f
z
p
a
k
q
e
c
d
C
D
B
r
s
b
A'
q
p
A
f
g
h
Fig. 6.
cc
A
Fig. 5.
c
a
b
p


Fig. 4.
F
K
c
K₁
F₁
A
a
b
B
C
e
d
e₁
r'
C
n
s'
D
o
o'
s
p
o"
r
C
m
n
F
i
o
i
Fig. 8.
E
K
h
b
d
B
A
i
c
a
b
h
d
E
Fig. 9.
M
A
G
D
H
F
Fig. 10.
h
n
r
s
m
t



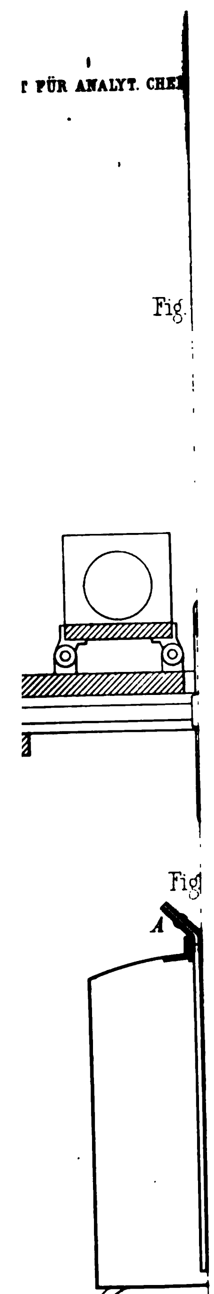
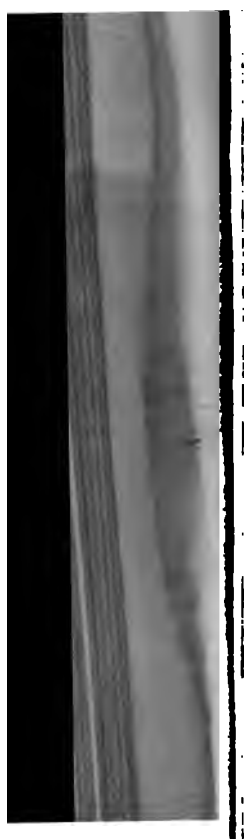
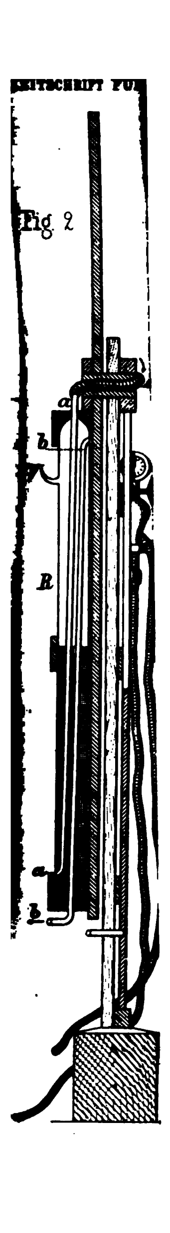
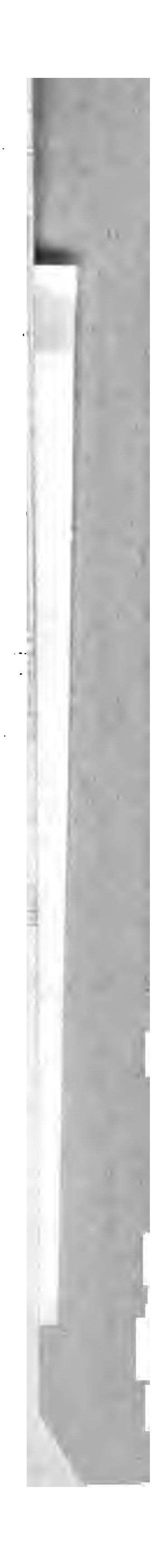


Fig. 5.

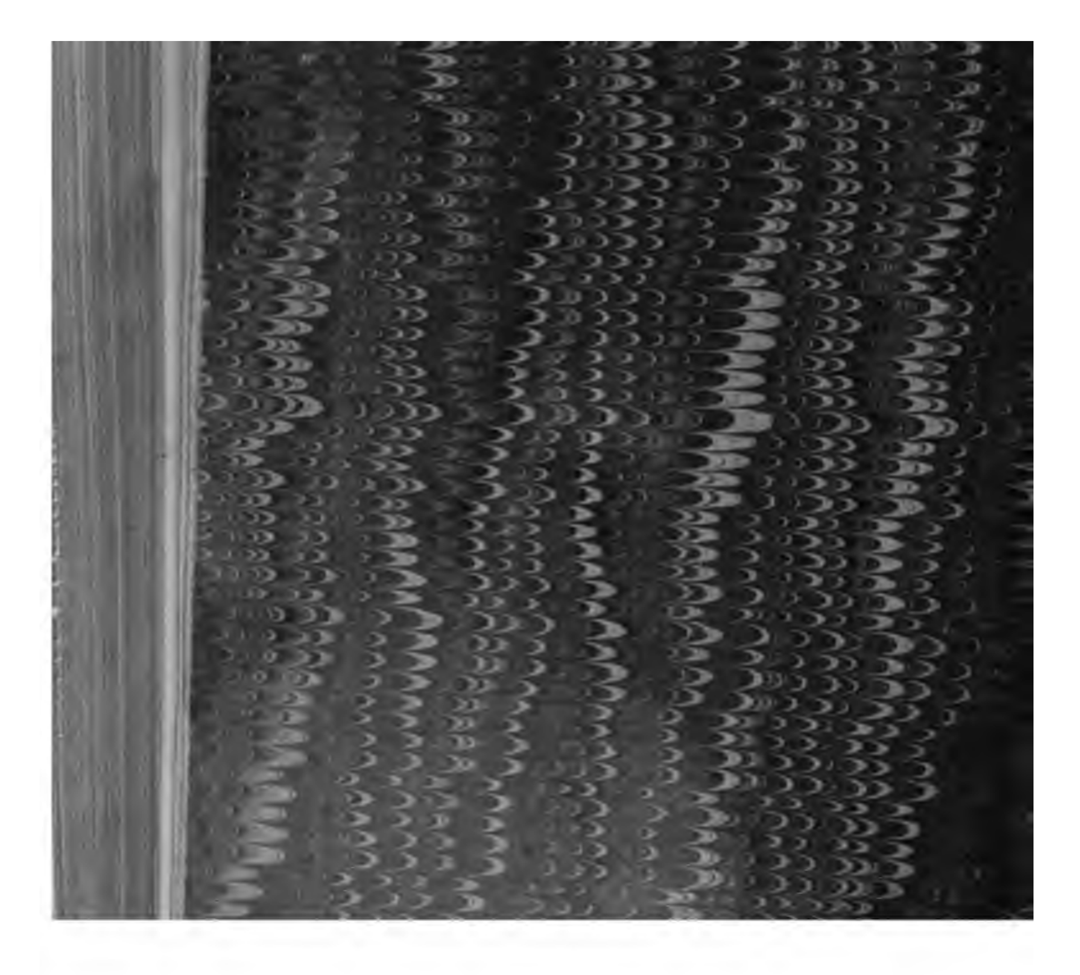
v F Wirtz, Darmstadt.

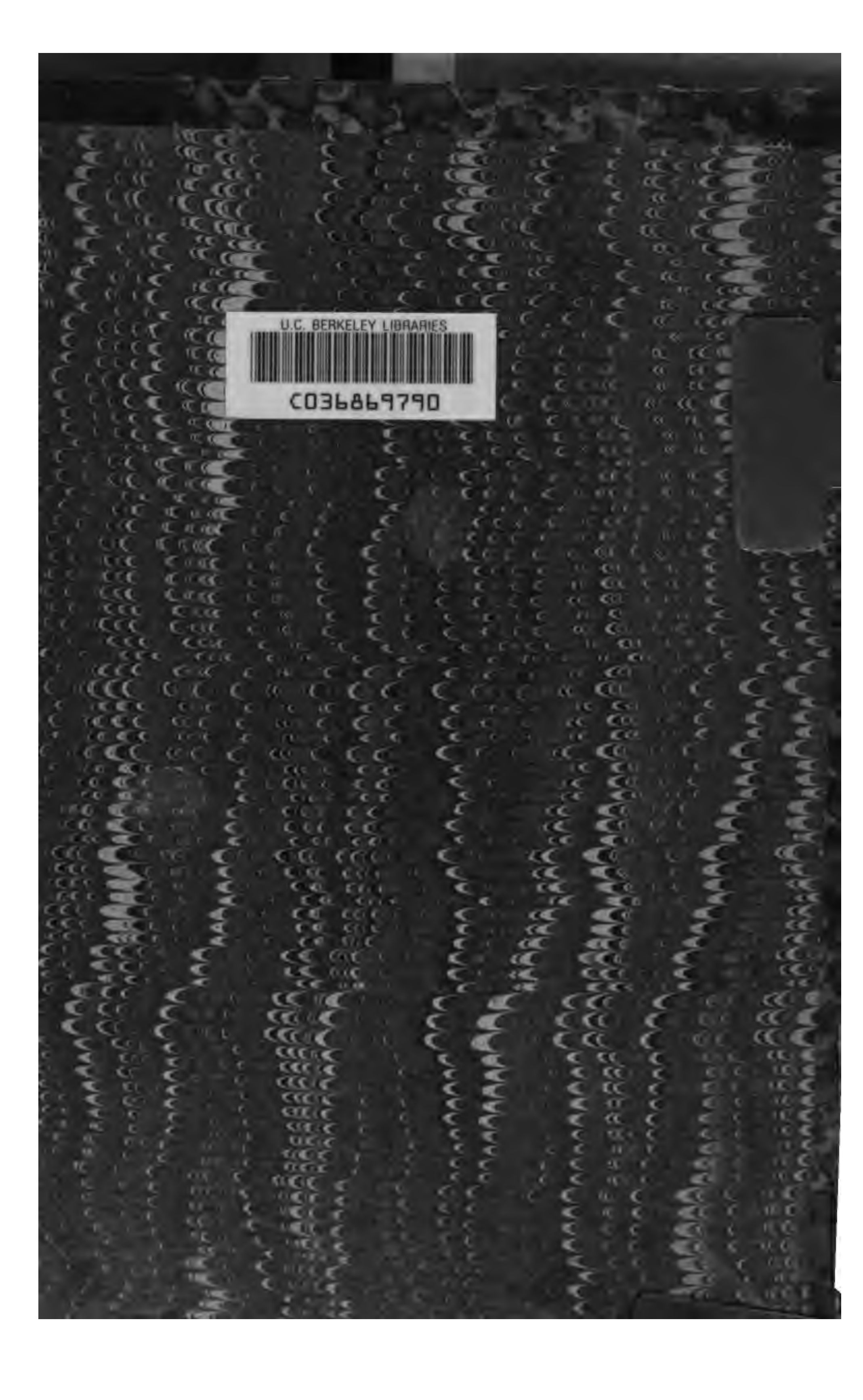



ZEITSCHRIFT FU
Fig. 2
a
b
R
a
b








U.C. BERKELEY LIBRARIES
C036869790

